

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/066526 A1(51) 国際特許分類:
C08F 216/04,
C08L 29/02, C08F 214/18, G03F 7/039

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01518

(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

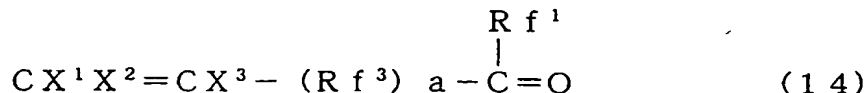
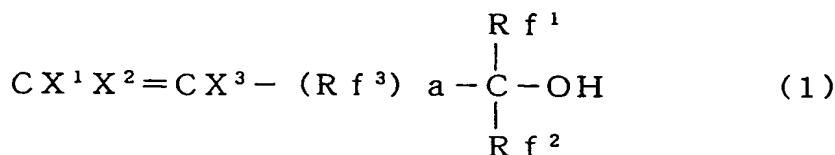
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-049248 2001 年 2 月 23 日 (23.02.2001) JP
特願2001-049249 2001 年 2 月 23 日 (23.02.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西二丁目 4 番
1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作
所内 Osaka (JP). 小松 雄三 (KOMATSU, Yuzo) [JP/JP];
〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイ
キン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 高 明天
(KOH, Meiten) [KR/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西
一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所
内 Osaka (JP).(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒
540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町二丁目 2 番 2 号
N S ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒木 孝之
(ARAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: ETHYLENIC FLUOROMONOMER CONTAINING HYDROXYL OR FLUOROALKYL CARBONYL GROUP AND
FLUOROPOLYMER OBTAINED BY POLYMERIZING THE SAME(54) 発明の名称: ヒドロキシル基またはフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体およびそれ
らを重合して得られる含フッ素重合体

(57) Abstract: An ethylenic fluoromonomer containing a hydroxyl or fluoroalkylcarbonyl group which is represented by the formula (1) (1) or formula (14) (14) (wherein X¹ and X² are the same or different and each is hydrogen or fluorine; X³ is hydrogen, fluorine, chlorine, or CF₃; Rf¹ and Rf² are the same or different and each is C₁₋₂₀ perfluoroalkyl; Rf³ is C₁₋₄₀ fluoroalkylene or fluoroalkylene which has an ether bond and 1 to 100 carbon atoms and in which the total number of carbon and oxygen atoms is 2 or larger; and a is 0 or 1); a fluoropolymer having structural units derived from the monomer; and a composition for photoresists. The monomer has satisfactory polymerizability, especially radical polymerizability. The polymer obtained by polymerizing the monomer has excellent optical properties and is useful as a base polymer for antireflection films or resist compositions.

BEST AVAILABLE COPY

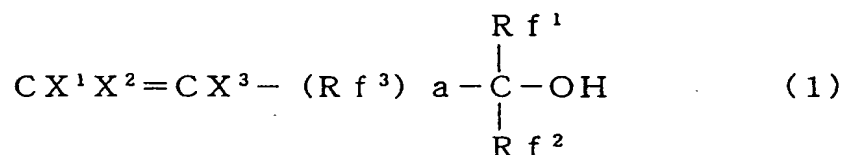
/続葉有/

WO 02/066526 A1

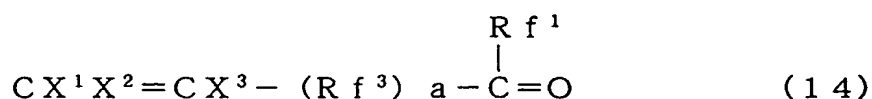


(57) 要約:

式 (1) :



または式 (14) :



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表わされるヒドロキシル基またはフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体、および該単量体構造単位を有する含フッ素重合体、さらにはフォトレジスト用組成物。この単量体は重合性、特にラジカル重合性が良好であり、重合して得られる重合体は優れた光学的特性を有しており、反射防止膜やレジスト用組成物のベースポリマーとして有用である。

明 細 書

ヒドロキシル基またはフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体およびそれらを重合して得られる含フッ素重合体

技術分野

本発明は重合性、特にラジカル重合性の良好な新規なヒドロキシル基またはフルオロアルキルカルボニル基を含有する含フッ素エチレン性単量体に関し、さらにこれら単量体を重合して得られる新規な含フッ素重合体に関するものである。

背景技術

本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体は、良好なラジカル重合性の炭素－炭素二重結合を有するとともに、他端で2個の含フッ素アルキル基とヒドロキシル基が同一の炭素上に結合した第三級アルコールであり、文献未載の新規化合物である。本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体は単独重合をすることもできるが、他の単量体、特にヒドロキシル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合も可能であり、含フッ素重合体に酸性度の高いヒドロキシル基を導入することができ。

こうして得られる本発明の含フッ素重合体も前記ヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体と同様に新規化合物である。

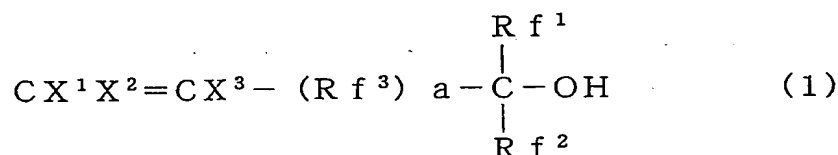
本発明によると、従来のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体を重合して得たヒドロキシル基含有含フッ素重合体に比べ、水性媒体、特にアルカリ性水性媒体に対する親和性や溶解性が向上する。またさらにヒドロキシル基含有含フッ素重合体や他の官能基（カルボキシル基など）を

有する含フッ素重合体に比べ、含フッ素重合体本来の特徴である透明性（特に真空紫外領域の透明性）や低屈折率性を維持または改善できる。

上記のとおり本発明は、新規なヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体、さらにこの単量体を重合して得られるヒドロキシル基を有する新規な含フッ素重合体を提供することを目的とする。

発明の開示

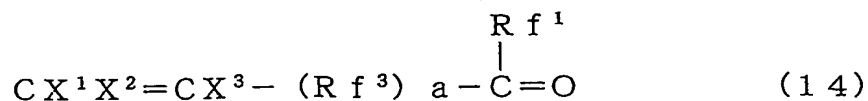
本発明の第一は、式（１）：



（式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1）で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体に関する。

本発明の第二は、本発明のヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体を（共）重合してなる新規な含フッ素重合体に関する。

本発明の第三は、式（１４）：



（式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100

でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1）で表されるフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体に関する。

本発明の第四は、

(A) OH基を有する含フッ素エチレン性単量体を重合して得られる構造単位を必須成分として含む含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

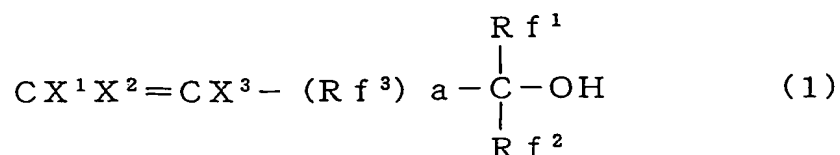
OH基を有する含フッ素エチレン性単量体のうち、OH基が結合した炭素原子を第一の原子としたとき、そこから隣接した第三または第四の炭素原子までを含めたモデル構造について、そのモデル構造の生成エンタルピーをH (M-OH)、そのOH基が解離した含フッ素エチレン性単量体の生成エンタルピーをH (M-O⁻)、水素イオンの生成エンタルピーを定数の200 kJ/molと設定したとき、該OH基を有する含フッ素エチレン性単量体が数式1：

$$\Delta H = H (M-O^-) + 200 - H (M-OH) \leq 75 \quad (\text{数式1})$$

の関係を満たすフォトレジスト用組成物にも関する。

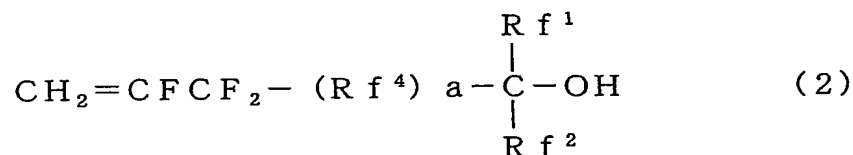
発明を実施するための最良の形態

本発明の第一は、式(1)：



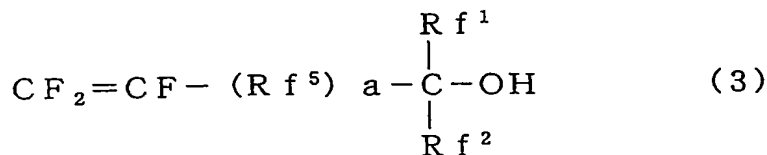
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、 Cl または CF_3 ； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体である。

なかでも式(2)：



(式中、 Rf^1 および Rf^2 は式(1)と同じ； Rf^4 は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体が、単独重合性、およびテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのヒドロキシル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好な点で好ましい。

また式(3)：

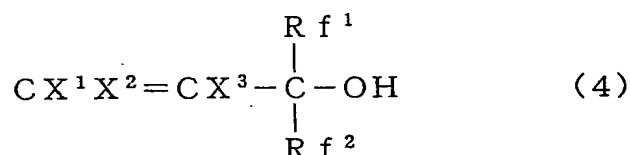


(式中、 Rf^1 および Rf^2 は式(1)と同じ； Rf^5 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体が、

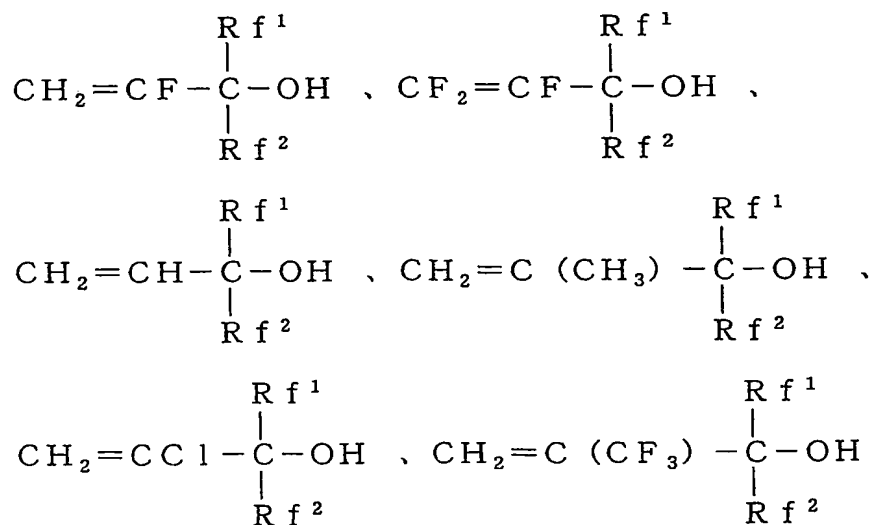
テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのヒドロキシル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好な点から好ましい。

なお、上記式(1)、(2)および(3)においてaは0または1であり、これはRf³、Rf⁴およびRf⁵を有していても、有していなくてもよいことを示す。

a = 0 の場合、具体的には式(4)：



(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なりHまたはF；X³はH、F、ClまたはCF₃；Rf¹およびRf²は式(1)と同じ)で表わされる単量体であり、より具体的には、

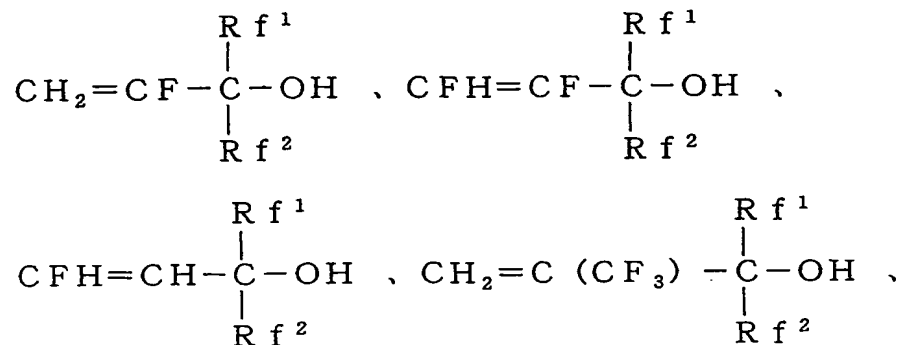


などがあげられる。

なかでもX¹、X²、X³のいずれか1種以上がHであることが重合性の面で好ましい。

またさらに、X¹、X²、X³のいずれか1種以上がHでありかつX¹、X²、X³が同時にはHではないことが重合性を維持しながら透明性やア

ルカリ水溶液溶解性を改善できる点で好ましく、具体的には



などがあげられる。

式(1)、(2)および(3)において、 $a=1$ の場合、 R f^3 および R f^5 は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基または炭素数1~100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 R f^4 は炭素数1~39の含フッ素アルキレン基または炭素数1~99でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基から選ばれるものである。

R f^3 、 R f^4 および R f^5 の含フッ素アルキレン基の具体例は、

— $(\text{CF}_2)_{n1}$ — ($n1$ は1以上の整数)、

— $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ (\text{CF}_2\text{CF}) \end{array}_{n2}$ —、— $(\text{CF}_2\text{CFC l})_{n2}$ —、

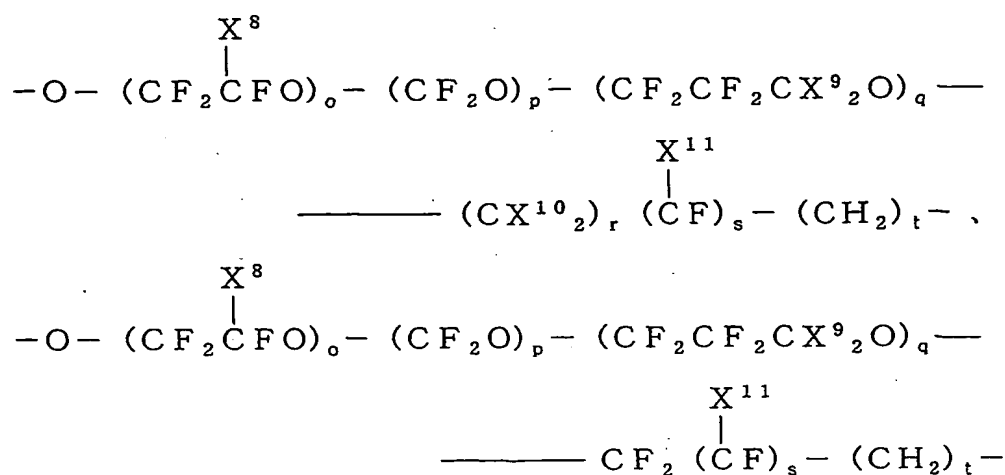
— $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_{n2}$ —、— $(\text{CF}_2\text{CH}_2)_{n2}$ — ($n2$ は1以上の整数)、

— $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ (\text{CF}_2\text{CF}) \end{array}_{n4}$ — $(\text{CF}_2)_{n3}$ —、— $(\text{CF}_2)_{n3}(\text{CF}_2\text{CFC l})_{n4}$ —、

— $(\text{CF}_2)_{n3}(\text{CH}_2)_{n4}$ — ($n3$ 、 $n4$ は1以上の整数)、

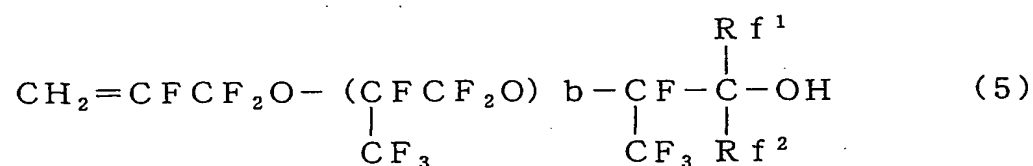
などが好ましくあげられる。

R f^3 、 R f^4 および R f^5 がエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基のときの具体例は、

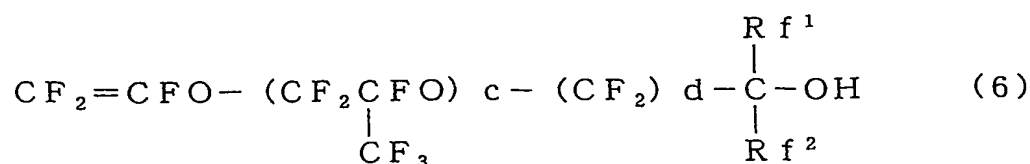


(式中、 X^8 および X^{11} は同じかまたは異なりFまたは CF_3 ； X^9 および X^{10} は同じかまたは異なりHまたはF； $o + p + q$ は1～30の整数； r は0または1； s 、 t は0または1)などがあげられる。

さらに、本発明において $a = 1$ の場合のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体としては、式(5)：



(式中、 Rf^1 および Rf^2 は式(1)と同じ； b は1～13の整数)、または式(6)：

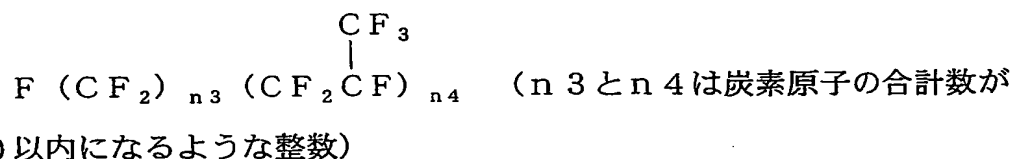
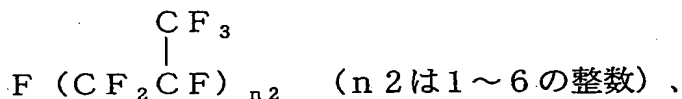
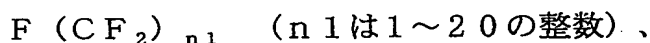


(式中、 Rf^1 および Rf^2 は式(1)と同じ； c は1～13の整数； d は1～5の整数)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単

量体が好ましい具体例としてあげられる。

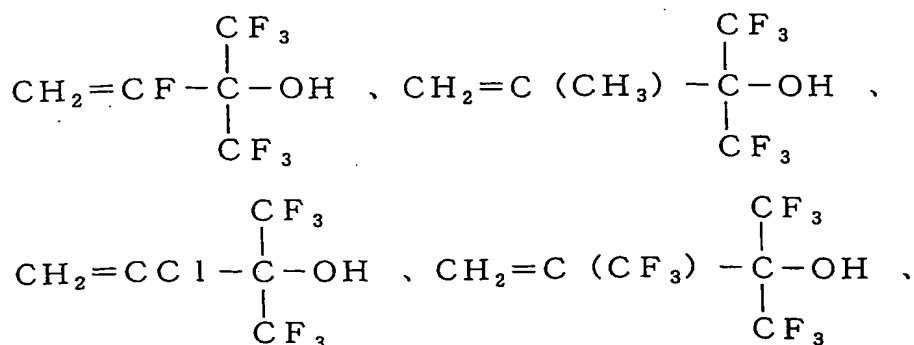
式(1)～式(3)のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体において、ポリマーとしたときのヒドロキシル基のアルカリ水溶液への可溶性や透明性、低屈折率性の面で $a=1$ であることがより好ましく、また、 Rf^3 、 Rf^4 、 Rf^5 は前述の例示の中からパーフルオロアルキレン基、エーテル結合を含むパーフルオロアルキレン基であることが同様な理由で好ましい。

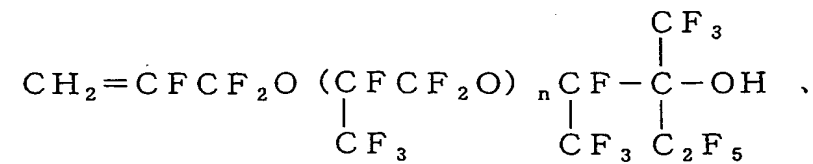
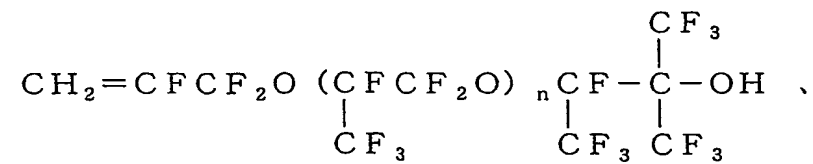
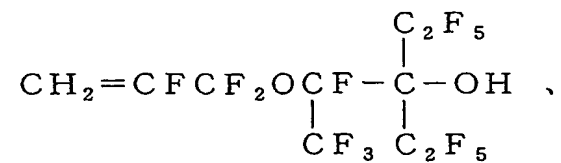
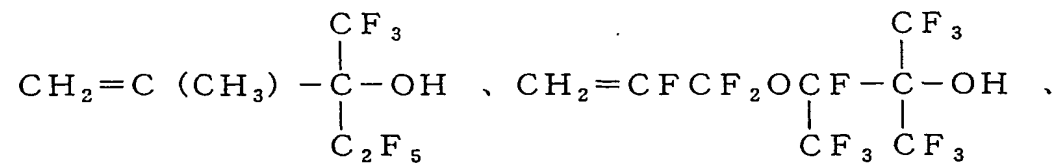
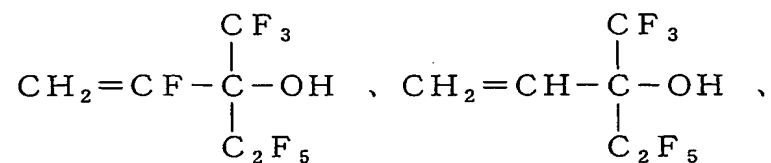
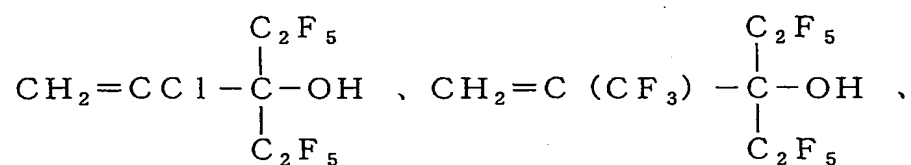
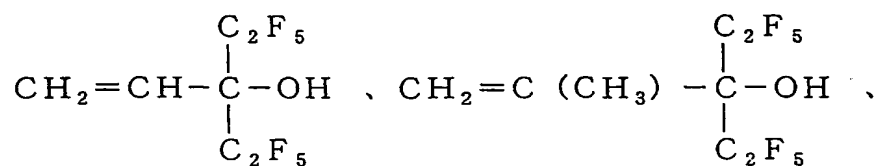
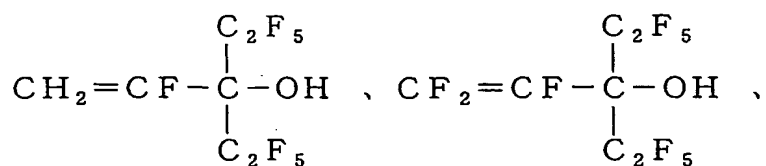
式(1)～式(6)のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体において、 Rf^1 および Rf^2 はパーフルオロアルキル基であり、具体的には、

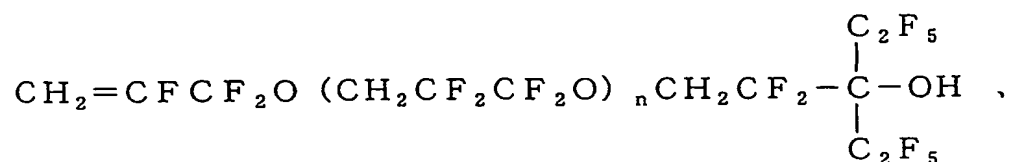
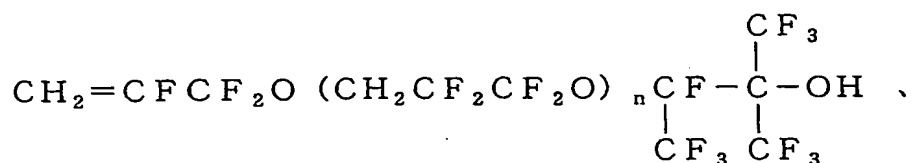


があげられ、なかでも、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CF$ などが好ましい具体例としてあげられる。

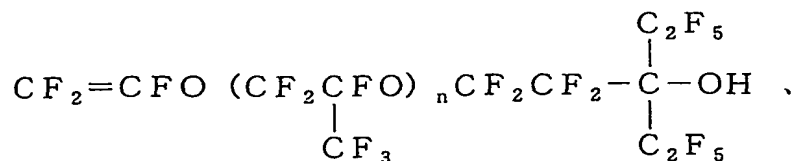
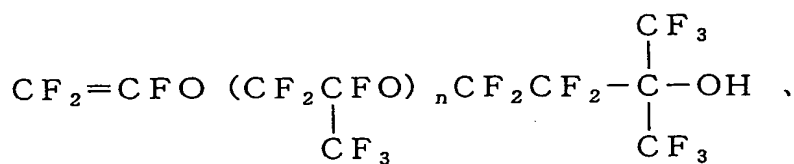
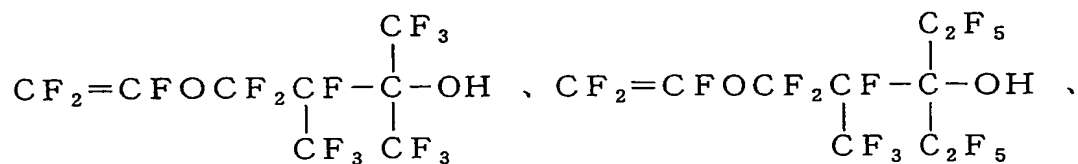
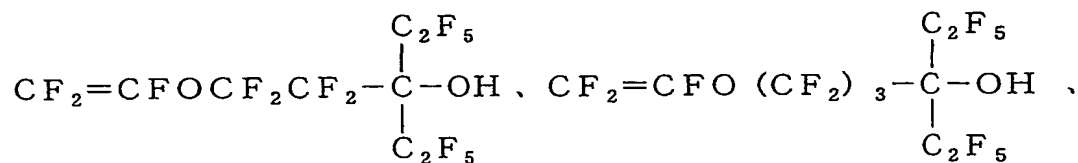
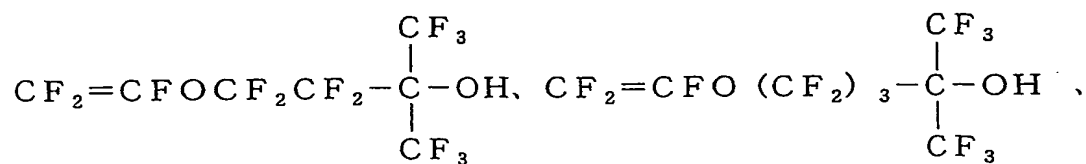
本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体において、さらに詳しくは、



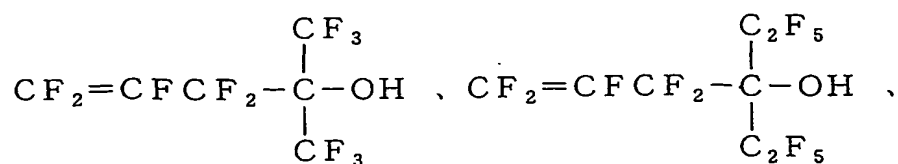


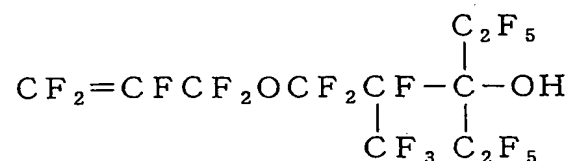
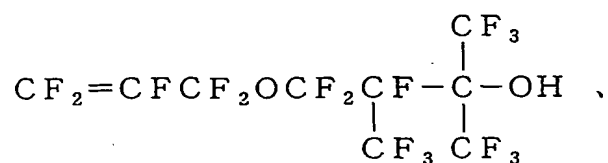
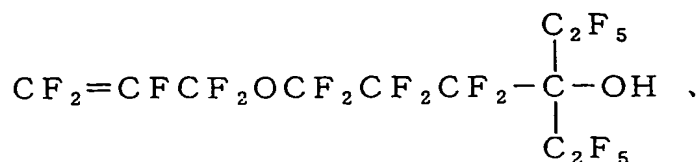
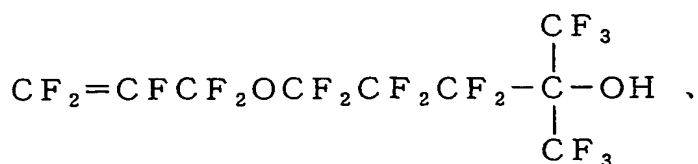


(nは1～30の整数)



(nは1～30の整数)



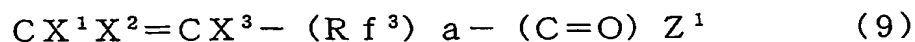


などが具体的に好ましくあげられる。

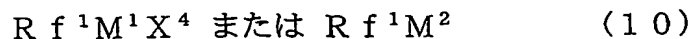
本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体を得るためには種々の製造方法が採用でき、いかなる方法であってもよい。

なかでも、以下の方法が好ましい製造法である。

式(9)：

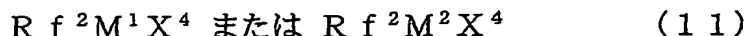


(式中、 Z^1 は OR^1 (R^1 は炭素数1～10の炭化水素基) またはハロゲン原子； X^1 、 X^2 、 X^3 、 Rf^3 および a は式(1)と同じ) で表わされるカルボキシエステル基または酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性単量体を出発原料として、これに式(10)：



(式中、 M^1 はMg、Ca、Zn、Cd、Hg、Co、MnおよびCuよりなる群から選ばれる金属原子； M^2 はアルカリ金属原子； X^4 はハロゲン原子； Rf^1 は式(1)と同じ) で表わされる有機金属化合物、および

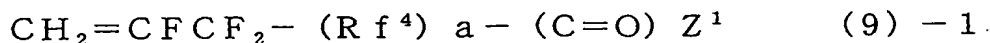
／または式 (11) :



(式中、 M^1 、 M^2 および X^4 は式(10)と同じ； $R f^2$ は式(1)と同じ)で表わされる有機金属化合物のいずれか一方を単独で式(9)の単量体に対し2当量以上、または式(10)と(11)の化合物の両者を式(9)の単量体に対して1当量以上ずつ(計2当量以上)反応させた後、プロトン酸を作用させることによって得ることができる。

式(9)において Z^1 の好ましい具体例として、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、F、Cl、Br、Iなどがあげられ、なかでも OCH_3 、 OC_2H_5 、F、Clが特に好ましい。

式(9)の単量体の具体例としては、



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ； $R f^4$ および a は式(2)と同じ)または

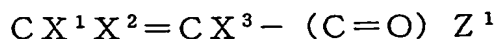


(式中、 Z^1 は式(9)と同じ； $R f^5$ および a は式(3)と同じ)

で表わされる単量体があげられる。

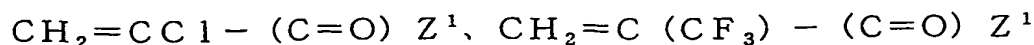
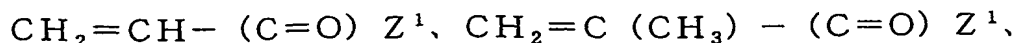
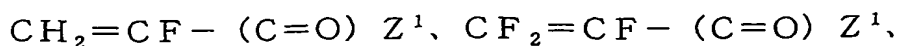
式(9)、(9)-1および(9)-2において a は0または1である。すなわち $R f^3$ 、 $R f^4$ 、 $R f^5$ を有していても、有してなくてもよい。

式(9)において $a=0$ の場合、具体的には、



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ； X^1 、 X^2 および X^3 は式(4)と同じ)

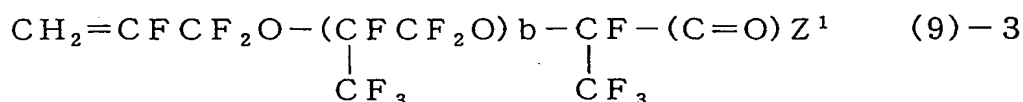
で表わされる単量体であり、より具体的には



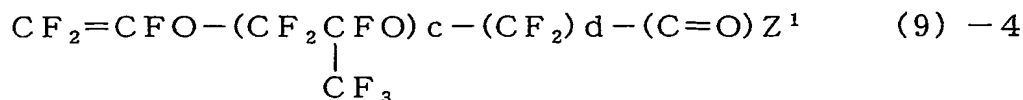
などがあげられる。

式(9)、(9)-1および(9)-2において、 $a=1$ の場合、 Rf^3 、 Rf^5 は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基または炭素数1~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 Rf^4 は炭素数1~39の含フッ素アルキレン基または炭素数1~99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基から選ばれるものであり、前の式(1)~(3)で記載したものと同様なものが好ましい具体例としてあげられる。

なかでも本発明において $a=1$ の場合の式(9)の含フッ素エチレン性単量体としては、



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ、 b は1~13の整数)



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ、 c は1~13の整数、 d は1~5の整数)が好ましい具体例としてあげられる。

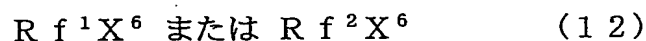
これらの式(9)の含フッ素エチレン性単量体と反応させる式(10)または(11)の有機金属化合物においては、 M^1 はMg、Ca、Zn、Cd、Hg、Co、MnおよびCuよりなる群から選ばれる金属原子、 M^2 はアルカリ金属原子から選ばれるが、なかでもMg、Zn、Liが式(9)の単量体中のカルボキシエステル基や酸ハライド基との反応性が良好な点で、また式(10)または(11)の化合物自体の安定性が良好な点で好ましい。 X^4 はハロゲン原子から選ばれるが、なかでもI、Br、Clが好ましく、I、Brがより好ましい。

式(10)または(11)の有機金属化合物の好ましい具体例としては、 Rf^1MgI 、 Rf^1MgBr 、 Rf^1ZnI 、 Rf^1ZnBr 、 Rf^2Mg

I、 Rf^2MgBr 、 Rf^2ZnI 、 Rf^2ZnBr などがあげられる。

さらに、より具体的には CF_3MgI 、 C_2F_5MgI 、 C_4F_9MgI 、 CF_3MgBr 、 C_2F_5MgBr 、 C_4F_9MgBr 、 CF_3ZnI 、 C_2F_5ZnI 、 C_4F_9ZnI 、 CF_3Li 、 C_2F_5Li 、 C_4F_9Li などが好ましいものである。

式(10)または(11)の化合物の合成は、目的とする式(10)または(11)の化合物の種類によって異なり、適宜選択される。たとえば式(12)：



(式中、 X^6 はハロゲン原子； Rf^1 、 Rf^2 は(10)および(11)と同じ)で表わされるパーフルオロアルキルハライドと、式(10)または(11)の有機金属化合物に含まれる金属原子 M^1 、 M^2 に相当する金属、たとえばマグネシウム、亜鉛、リチウムなどとの直接反応によっても得られる。この場合、ヨウ素、臭素、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどを触媒として少量添加するのが、反応がスムーズに開始できる点でより好ましい。

また、あらかじめ公知の方法で製造した、式(13)：



(式中、 R^2 は炭素数1～10の炭化水素基； X^5 はハロゲン原子； M^1 および M^2 は式(10)および(11)の M^1 および M^2 と同じ)で表わされる有機金属化合物に式(12)のパーフルオロアルキルハライドを作用させることによっても得ることができる。特に M^1 がマグネシウムであるか、 M^2 がリチウムである式(10)または(11)の化合物を目的とする場合、式(13)の有機金属化合物(M^1 がマグネシウムまたは M^2 がリチウム)を式(12)のパーフルオロアルキルハライドに作用させる方法が好ましい。

式(13)の有機金属化合物の具体例としては、 CH_3MgI 、 CH_3MgBr 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{MgI}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{MgBr}$ 、 CH_3Li 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Li}$ などが好ましくあげられる。

式(10)または(11)の化合物の合成は、一般に非プロトン性の極性溶媒、環式または非環式のエーテル系溶剤を反応溶剤として用いることが好ましい。

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチルーｔ-ブチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

反応温度は、目的とする式(10)または(11)の化合物の種類によって適宜選択されるが、 $-80^\circ\text{C} \sim +120^\circ\text{C}$ が好ましく、なかでも $+10^\circ\text{C}$ 以下、特に -10°C 以下の低温で反応させるのが好ましい。

本発明の式(1)～(6)のヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体は、目的の構造に相当する式(9)のカルボキシエステル基または酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性単量体に上記の方法で得られた式(10)または(11)の化合物を反応させた後、プロトン酸を作用させることによって得ることができる。

式(9)の単量体と式(10)または(11)の化合物との反応は、一般的に非プロトン性の極性溶媒、環式または非環式のエーテル系溶剤を反応溶剤として用いることが好ましい。

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチルーｔ-ブチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、N，N-ジメチルホルムア

ミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

反応温度は、使用する式(9)の単量体や式(10)または(11)の化合物の種類、目的とするヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体の種類によって異なり適宜選択されるが、 $-80^{\circ}\text{C} \sim +120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、なかでも $+10^{\circ}\text{C}$ 以下、特に -10°C 以下の低温で反応させるのが好ましい。

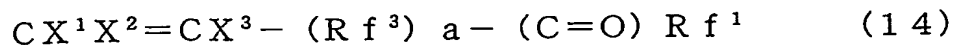
反応時間は、使用する式(9)の単量体や式(10)または(11)の化合物の種類などにより異なり適宜選択されるが、10分間～100時間が好ましく、30分間～10時間がより好ましい。

反応後に作用させるプロトン酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などが好ましく、一般的には水溶液の形態で作用させることが好ましい。プロトン酸の濃度は限定されない。

またプロトン酸との反応時に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類を反応溶媒として用いてもよい。

プロトン酸との反応時の温度は $-20^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$ 、特に $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ が好ましく、反応時間は1分間～10時間、特に10分間～5時間が好ましい。

カルボキシエステル基または酸ハライド基とを有する含フッ素エチレン性単量体(9)と式(10)または(11)の化合物との反応においては、はじめに相当する式(14)：



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 Rf^1 、 Rf^3 および a は式(1)と同じ)で表わされるケトン化合物が一旦生成し、そのケトン化合物(14)に、さらに式(10)または(11)の化合物が作用し、酸加水分解後目的のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体(1)が得られるものである。一旦、式(14)のケトン化合物を単離し、あらためて式(10)または

(11)の化合物との反応を行なってもよいし、単離せずに連続して式(10)または(11)の化合物との反応を行なってもよい。 Rf^1 と Rf^2 が同じ構造のもので目的のヒドロキシル基含有単量体を合成する場合、特に式(14)のケトン化合物を単離せずに式(9)のカルボキシエステル基または酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性単量体の1モルに対し、式(10)または(11)の化合物を2モル以上使用して反応させるのが効率的で好ましい。

一方、 Rf^1 と Rf^2 が別の構造のもので目的のヒドロキシル基含有単量体を合成する場合、式(9)の単量体の1モルに対し、式(10)または(11)の化合物の一方を等モル～小過剰(たとえば1～1.2モル)使用して反応した後、別の構造の式(10)または(11)の化合物を式(9)の単量体に対し等モル～小過剰(たとえば1～1.2モル)使用し反応させることが好ましい。この場合も、反応途中で生成するケトン化合物(14)を一旦単離してもよいし、単離せずに上記の順序で連続して式(10)または(11)の化合物を反応させてもよい。

本発明の第二は、本発明のヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体を(共)重合してなる新規な含フッ素重合体に関する。

本発明の含フッ素重合体は、式(7)：



(式中、構造単位Mは前述した式(1)～(6)のいずれかから選ばれる本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは構造単位Mと共重合可能な単量体に由来する構造単位)で示され、構造単位Mを0.1～100モル%、構造単位Aを0～99.9モル%含む数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体である。

つまり、側鎖末端にヒドロキシル基を有する特定の構造の新規な含フッ

素エチレン性単量体の単独重合体、またはその含フッ素エチレン性単量体を必須成分として有する共重合体である。

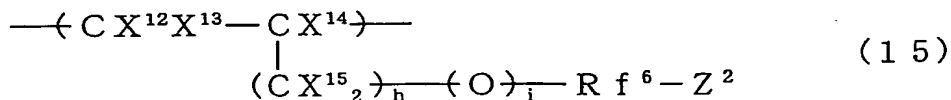
本発明の含フッ素重合体において、ヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体の構造単位Mは前述の式(1)～(6)に記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものであり、具体例も前述の単量体と同様のものが好ましくあげられる。

本発明の含フッ素重合体において構造単位Aは任意成分であり、構造単位Mと共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の用途、要求特性などに応じて適宜選択すればよい。

たとえば、つぎの構造単位が例示できる。

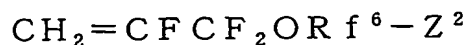
①官能基を有する含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位(ただし、末端にヒドロキシル基を有する本発明の含フッ素エチレン性単量体は除く。)

これらは、含フッ素重合体の屈折率を低く維持しながら、または透明性を高く維持しながら、基材への密着性や溶剤、特に汎用溶剤への溶解性を付与できる点で好ましく、そのほか架橋性などの機能を付与できる点で好ましい。官能基を有する好ましい含フッ素エチレン性単量体の構造単位は、式(15)：



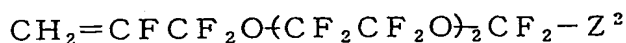
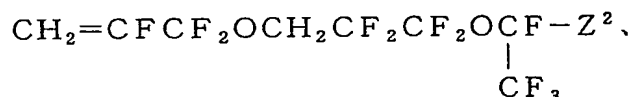
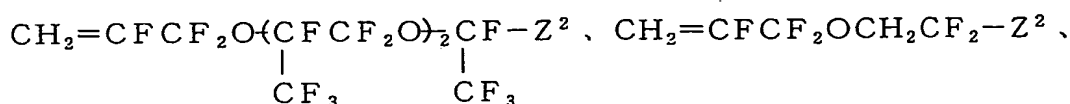
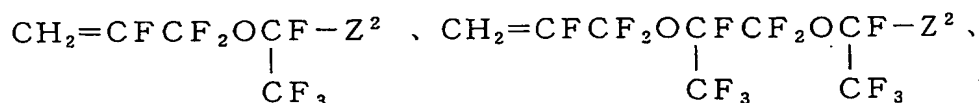
(式中、 X^{12} 、 X^{13} および X^{14} は同じかまたは異なりHまたはF； X^{15} はH、Fまたは CF_3 ； h は0～2； i は0または1； R f^6 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； Z^2 はOH、 CH_2OH 、 COOH 、カルボン酸誘導体、 SO_3H 、スルホン酸誘導体、エポキシ基またはシアノ

基)で示される構造単位であり、なかでも



(式中、Rf⁶およびZ²は式(15)と同じ)で表わされる単量体から誘導される構造単位が好ましい。

より具体的には、

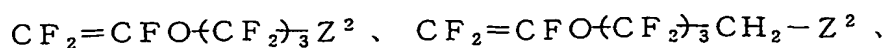
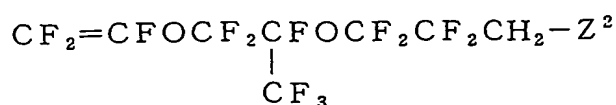
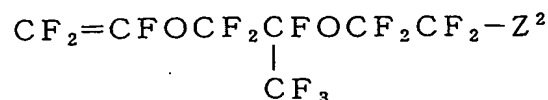
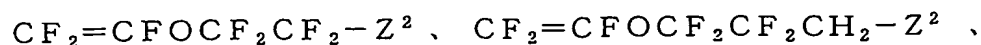


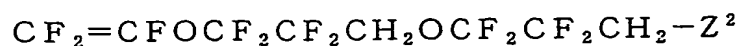
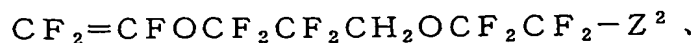
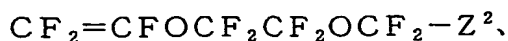
などの含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

また



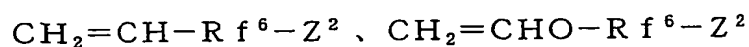
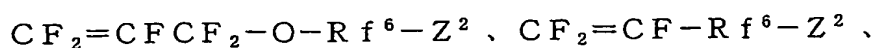
(式中、Rf⁶およびZ²は式(15)と同じ)で表わされる単量体から誘導される構造単位も好ましく例示でき、より具体的には、





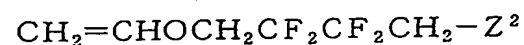
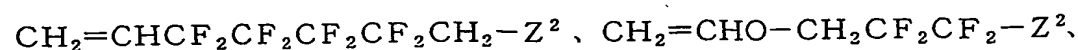
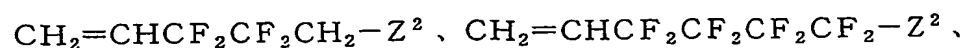
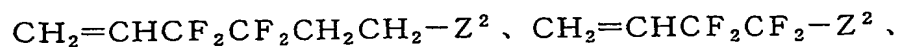
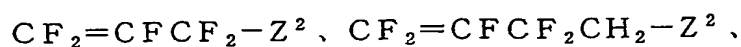
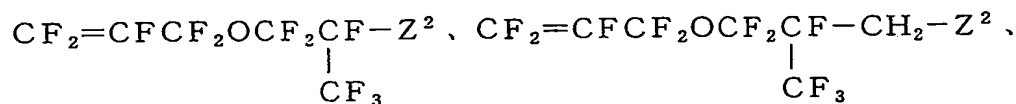
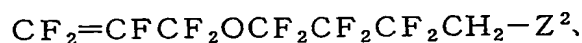
などの単量体から誘導される構造単位があげられる。

その他、官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、



(Rf^6 は式(15)の Rf^6 と同じ)

などがあげられ、より具体的には、



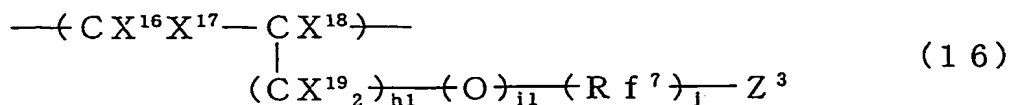
などがあげられる。

②官能基を含まない含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位

これらは含フッ素重合体の屈折率を低く維持できる点で、またさらに低屈折率化することができる点で好ましい。また、透明性が高くできる点で好ましい。また単量体を選択することでポリマーの機械的特性やガラス転移点などを調整でき、特に構造単位Mと共重合してガラス転移点を高くす

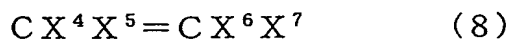
ることができ、好ましいものである。

含フッ素エチレン性単量体の構造単位としては、式(16)：



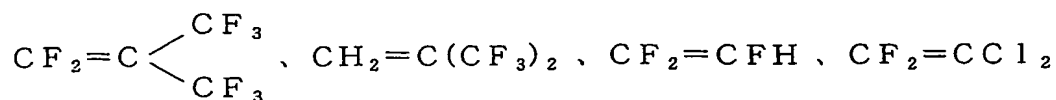
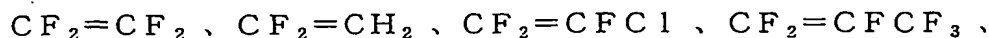
(式中、 X^{16} 、 X^{17} および X^{18} は同じかまたは異なりHまたはF； X^{19} はH、Fまたは CF_3 ； $i1$ 、 j は0または1； Z^3 はH、FまたはCl； R f^7 は炭素数1～20の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基)で示されるものが好ましい。

なかでも構造単位Aが、式(8)：

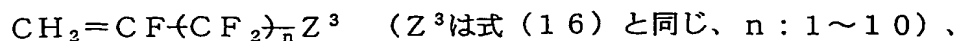
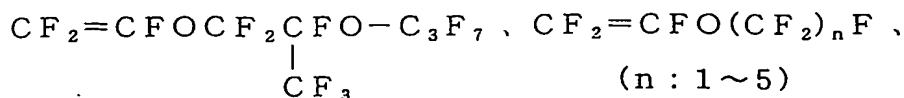


(式中、 X^4 および X^5 は同じかまたは異なりHまたはF； X^6 はH、Fまたは CF_3 ； X^7 はH、F、Clまたは CF_3 ； X^4 、 X^5 、 X^6 または X^7 の少なくとも1つがFまたは CF_3)で表わされるヒドロキシル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体が、本発明のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体との共重合性が特に良好な点で好ましい。

具体例としては、



などの単量体があげられる。そのほか



$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{Z}^3$ (Z^3 は式(16)と同じ、 $n:1\sim10$)、

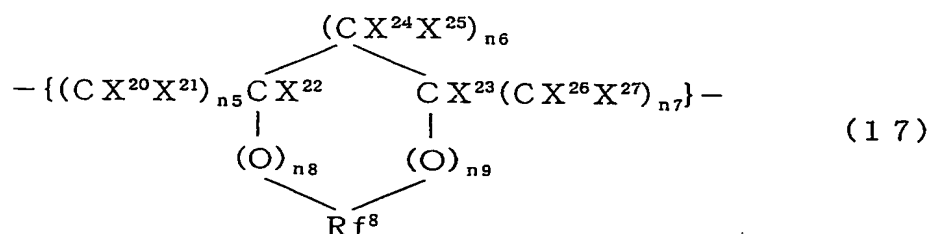
$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{Z}^3$ (Z^3 は式(16)と同じ、 $n:1\sim10$)

などの単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

③フッ素を有する脂肪族環状の構造単位

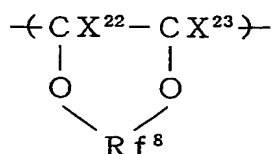
これらの構造単位を導入すると、透明性を高くでき、また、より低屈折率化が可能となり、さらに高ガラス転移点の硬化性含フッ素重合体を得られ、高硬度化が期待できる点で好ましい。

含フッ素脂肪族環状の構造単位としては、式(17)：



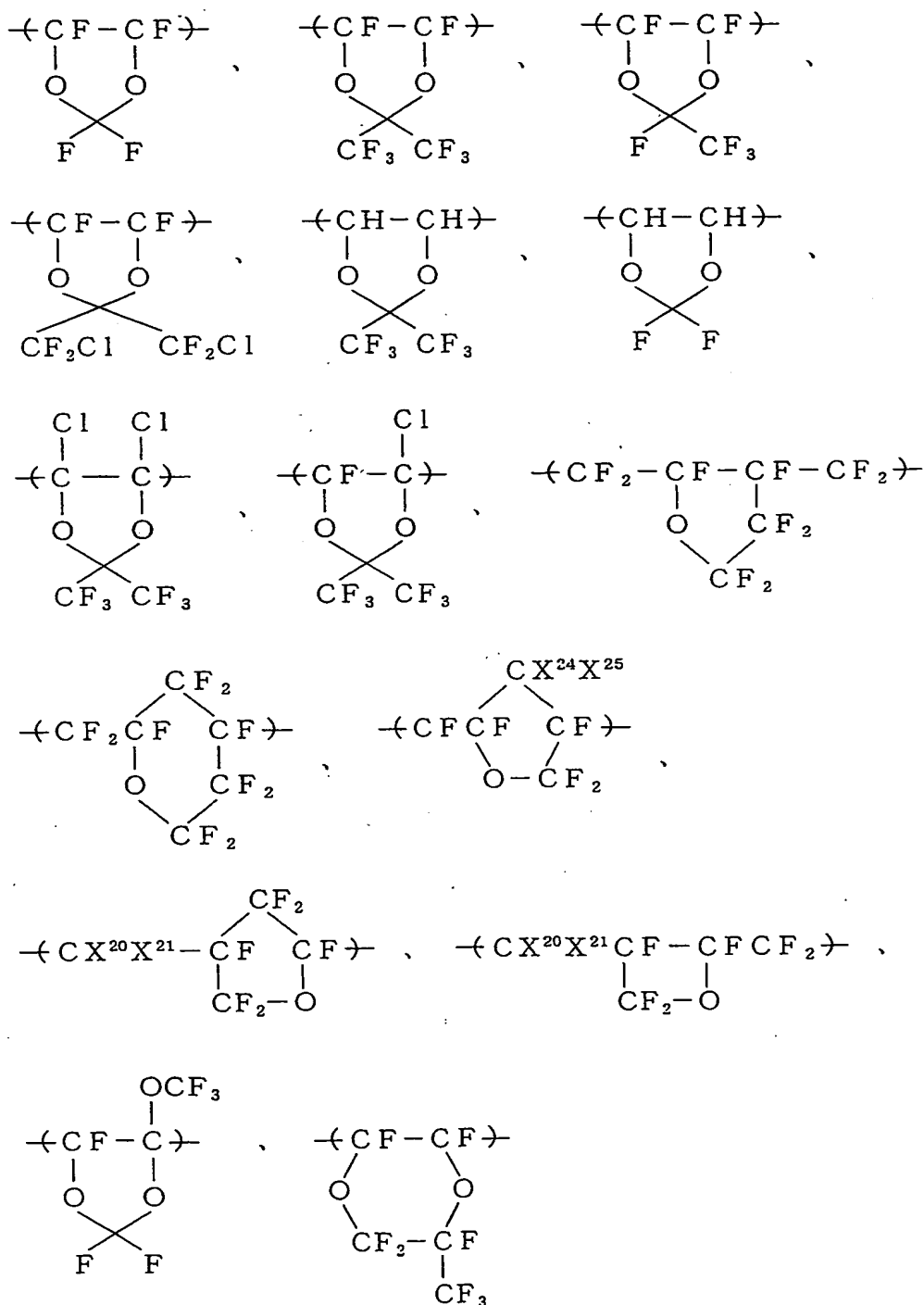
(式中、 X^{20} 、 X^{21} 、 X^{24} 、 X^{25} 、 X^{26} および X^{27} は同じかまたは異なりHまたはF； X^{22} および X^{23} は同じかまたは異なりH、F、C1または CF_3 ； Rf^8 は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； n_6 は0～3の整数； n_5 、 n_7 、 n_8 および n_9 は同じかまたは異なり0または1の整数)で示されるものが好ましい。

たとえば、具体例としては、



(式中、 Rf^8 、 X^{22} および X^{23} は式(17)と同じ)で示される構造単位があげられる。

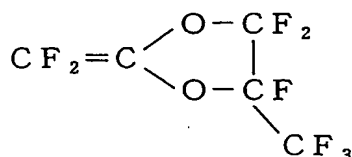
より具体的には、



(式中、 X^{20} 、 X^{21} 、 X^{24} および X^{25} は式(17)と同じ)

などがあげられる。

そのほか含フッ素脂肪族環状構造単位を与える単量体として、たとえば



などがあげられる。

④フッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位

屈折率を悪化（高屈折率化）させない範囲でフッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位を導入してもよい。

それによって、汎用溶剤への溶解性が向上したり、添加剤、たとえば光酸発生剤や必要に応じて添加する硬化剤との相溶性を改善できるので好ましい。

非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、

αオレフィン類：

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ （R：炭素数1～20の炭化水素基）など

アリル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ など

アリルエーテル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ （R：炭素数1～20の炭化水素基）、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ など

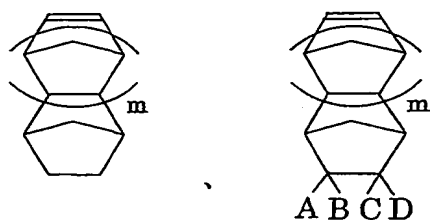
アクリル系またはメタクリル系単量体：

アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類のほか、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル類などなどがあげられる。

⑤脂環式単量体から誘導される構造単位

構造単位Mの共重合成分として、より好ましくは構造単位Mと前述の含フッ素エチレン性単量体または非フッ素エチレン性単量体（前述の③、④）の構造単位に加えて、第3成分として脂環式単量体構造単位を導入してもよく、それによって高ガラス転移点化、高硬度化が図られるので好ましい。

脂環式単量体の具体例としては、



（ m は0～3；A、B、CおよびDは同じかまたは異なりH、F、Cl、 COOH 、 CH_2OH または炭素数1～5のパーフルオロアルキル基など）で示されるノルボルネン誘導体、



などの脂環式単量体や、これらに置換基を導入した誘導体などがあげられる。

本発明の含フッ素重合体において、構造単位Mと構造単位Aの組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、硬度など）、機能（透明性、屈折率）などによって種々選択できる。

本発明の含フッ素重合体においては、構造単位Mを必須成分として含むものであり、構造単位M自体で屈折率を低く維持し、透明性を付与する機能とヒドロキシル基の溶剤溶解性、アルカリ水溶液可溶性、基材密着性、架橋性などを付与できる機能を併せもつという特徴をもつ。したがって本発明の含フッ素重合体は、構造単位Mを多く含む組成、極端には構造単位Mのみ（100モル%）からなる重合体であっても透明性や屈折率を維持できる。

またさらに、本発明の構造単位Mと共重合可能な単量体の構造単位Aとからなる共重合体の場合、構造単位Aを前述の例示から選択することによって、さらに高硬度（高ガラス転移点）や低屈折率、高透明性の含フッ素重合体とすることができる。

構造単位Mと構造単位Aとの共重合体において、構造単位Mの含有比率は、含フッ素重合体を構成する全単量体に対し0.1モル%以上であればよいが、硬化（架橋）により高硬度で耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、耐薬品性、耐溶剤性に優れた硬化物を得るためには2.0モル%以上、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上とすることが好ましい。

特に耐擦傷性、耐傷付性に優れた硬化被膜の形成が必要な反射防止被膜の用途においては、10モル%以上、好ましくは20モル%以上、さらには50モル%以上含有することが好ましい。

またさらに含フッ素重合体にアルカリ溶液可溶性、水溶性などを付与するためには構造単位Mの含有比率は10モル%以上、好ましくは20モル%以上、さらには30モル%以上含有することが好ましい。

本発明の含フッ素重合体は、構成単位Mの比率を増やしても屈折率が高くなったり、透明性が低下しないため、特に反射防止膜用途、レジスト用途において好ましいものである。

またさらに上記用途など透明性を必要とする場合、構造単位Mと構造単

位Aの組合せが非晶性となり得る組合せと組成を有する含フッ素重合体であることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体の分子量は、たとえば数平均分子量において5000～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは1000～500000、特に2000から200000の範囲から選ばれるものが好ましい。

分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、特に硬化物や硬化膜が脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が悪くなったり、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。コーティング用途としては、最も好ましくは数平均分子量が5000から100000の範囲から選ばれるものである。

本発明の含フッ素重合体は、構造単位Mの種類、含有率、必要に応じて用いられる共重合構造単位Aの種類によって種々決定できるが、硬化性を付与した場合含フッ素重合体自体（硬化前）の屈折率が1.45以下であることが好ましく、さらには1.40以下、特に1.38以下であることが好ましい。基材や下地の種類によって変化するが、これら低屈折率を維持し、硬化（架橋）が可能であることで、反射防止膜用のベースポリマーとして好ましいものとなり得る。

また透明性は波長200nm以下の真空紫外領域での透明なものが好ましく、例えば、157nmの吸光度係数で $4.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下、好ましくは $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下、特に好ましくは $2.0\mu\text{m}^{-1}$ であり、F₂レジスト用ベースポリマーとして好ましい。

またさらに含フッ素重合体は、汎用溶剤に可溶であることが好ましく、たとえばケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、グリコールエステル系溶剤の少なくとも1種に可溶または上記汎用溶剤を少なくとも1種含む混合溶剤に可溶

であることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体は、構成単位Mに相当するヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体を、使用する場合は構造単位Aとして共重合成分となる単量体とを公知の方法で（共）重合することで得られる。重合方法はラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法などが利用できる。なかでも本発明のヒドロキシル基含有含フッ素重合体を得るために例示した各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合法が好ましく用いられる。

ラジカル重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるいは電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度などによって制御される。共重合体組成は仕込み単量体の単量体組成により制御可能である。

前記式（14）で示されるフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体は、良好なラジカル重合性の炭素－炭素二重結合を有するとともに、他端でカルボニル基を有しそのカルボニル炭素に含フッ素アルキル基が結合したフルオロアルキルケトンであり、文献未載の新規化合物である。本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体は単独重合をすることもできるが、他の単量体、特にフルオロアルキルカルボニル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合も可能である。したがって、（共）重合して得られる含フッ素重合体も新規化合物である。

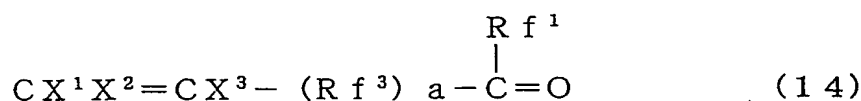
本発明の新規含フッ素エチレン性単量体および重合体中に存在するフル

オロアルキルカルボニル基は従来のカルボニル基に比べて酸反応性が高く、たとえば酸加水分解により容易にヘミアセタールを生成する。さらに従来、ヘミアセタールは不安定で単量体または重合体骨格中に安定に存在させるのは困難であったが、本発明によるとヘミアセタール基を安定した形で含フッ素エチレン性単量体および含フッ素重合体に導入できるので、含フッ素重合体に種々の機能を付与できる。

さらにこの新規含フッ素エチレン性単量体を（共）重合して得られる含フッ素重合体は、透明性（特に真空紫外領域の透明性）が高く屈折率が低いこと、さらに水性媒体やアルカリ性の水性媒体に対して親和性または溶解性が高いことを見出した。

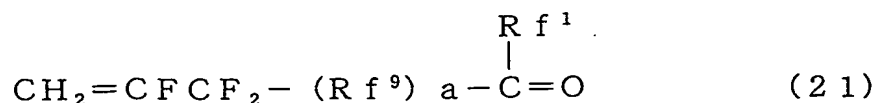
すなわち本発明の第三は、新規なフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体に関する。

本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体は、式（14）：



（式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1）で表される含フッ素単量体である。

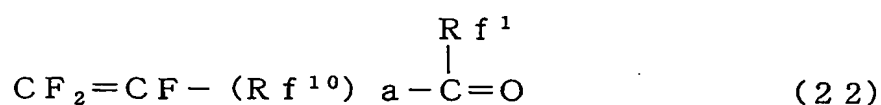
なかでも、式（21）：



（式中、 Rf^1 は式（14）と同じ； Rf^9 は炭素数1～39の含フッ素

アルキレン基または炭素数 1 ～ 99 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は 0 または 1）で表される含フッ素エチレン性単量体が、単独重合性、およびテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのフルオロアルキルカルボニル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好な点で好ましい。

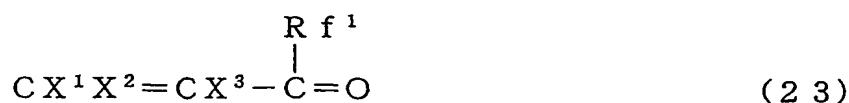
また、式（22）：



（式中、Rf¹は式（14）と同じ、Rf¹⁰は炭素数 1 ～ 40 の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ～ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は 0 または 1）で表される含フッ素エチレン性単量体が、前記テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのカルボニル基不含有含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好な点で好ましい。

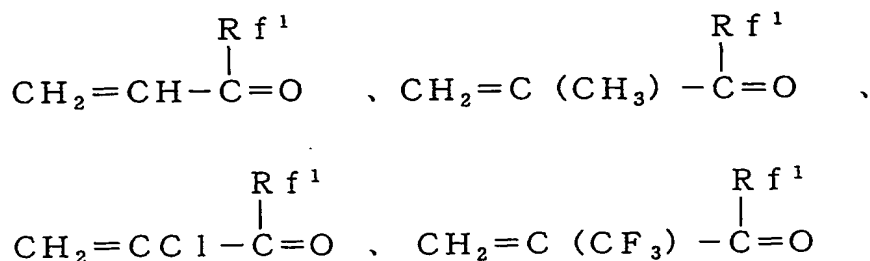
なお、式（14）、（21）および（22）において a は 0 または 1 であり、これは Rf³、Rf⁹、Rf¹⁰を有していても、有していなくてもよいことを示す。

a = 0 の場合、具体的には式（23）：



（式中、X¹およびX²は同じかまたは異なり H または F；X³は H、F、Cl または CF₃；Rf¹は式（14）と同じ）で表される単量体であり、より具体的には、





(式中、R f¹は式(14)と同じ)

などがあげられる。

式(14)、(21)および(22)において、a=1の場合、R f³およびR f¹⁰は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基または炭素数1~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、R f⁹は炭素数1~39の含フッ素アルキレン基または炭素数1~99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基から選ばれるものである。

R f³、R f⁹およびR f¹⁰の含フッ素アルキレン基の具体例は、

—(CF₂)_{n1}— (n1は1以上の整数)、

—(CF₂ $\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}$)_{n2}—、—(CF₂CFC1)_{n2}—、

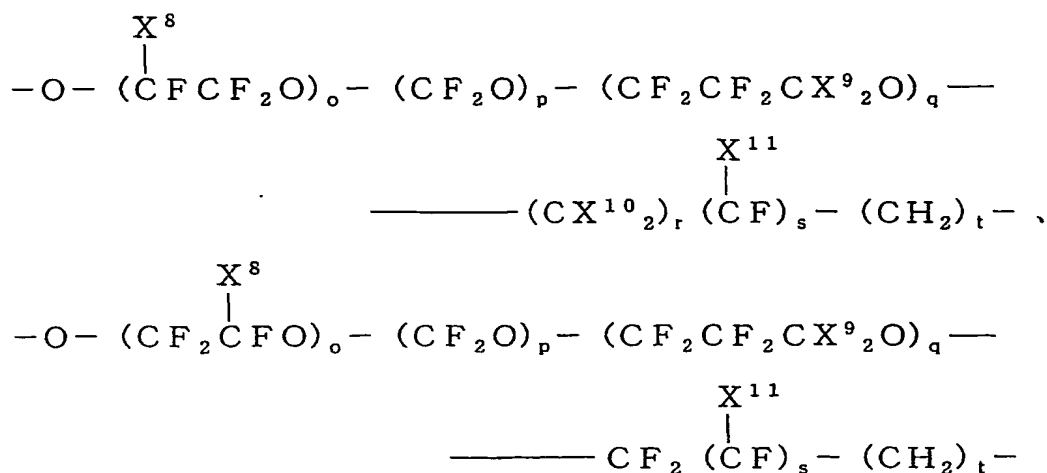
—(CH₂CF₂)_{n2}—、—(CF₂CH₂)_{n2}— (n2は1以上の整数)、

—(CF₂)_{n3}(CF₂ $\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}$)_{n4}—、—(CF₂)_{n3}(CF₂CFC1)_{n4}—、

—(CF₂)_{n3}(CH₂)_{n4}— (n3、n4は1以上の整数)、

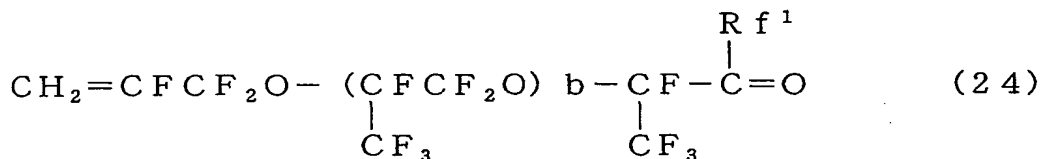
などが好ましくあげられる。

R f³、R f⁹、R f¹⁰がエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基のときの具体例は、

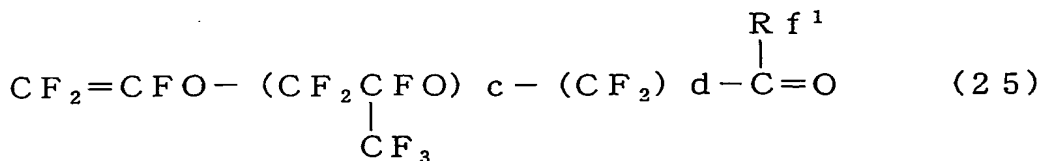


(式中、 X^8 および X^{11} は同じかまたは異なりFまたは CF_3 ； X^9 および X^{10} は同じかまたは異なりHまたはF； $o+p+q$ は1～30； r は0または1； s および t は0または1)などがあげられる。

さらに、本発明において $a = 1$ の場合のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体としては、式 (24) :



(式中、 $R f^1$ は式(14)と同じ； b は1～13の整数)、または式(25)：



(式中、 Rf^1 は式(14)と同じ； c は1～13の整数、 d は1～5の整数)で表される含フッ素エチレン性単量体が好ましい具体例としてあげられる。

式(14)～式(25)のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素

エチレン性単量体において、 Rf^1 はパーフルオロアルキル基であり、具体的には、

$F(CF_2)_{n1}$ ($n1$ は1～20の整数)、

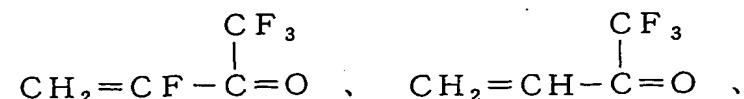
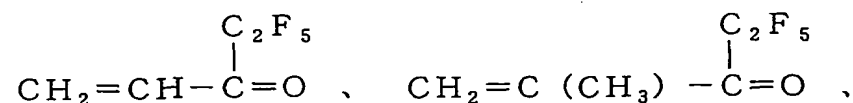
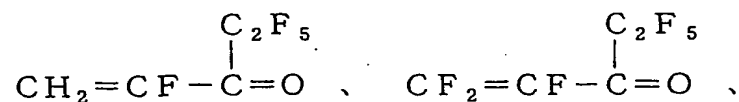
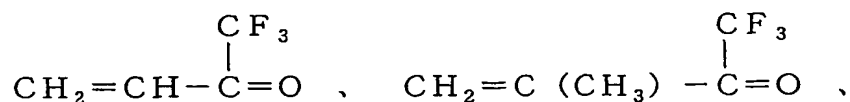
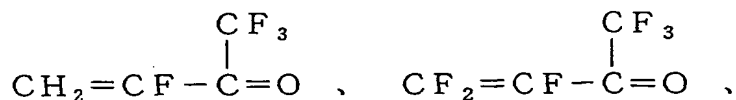
$F(CF_2CF(CF_3))_{n2}$ ($n2$ は1～6の整数)、

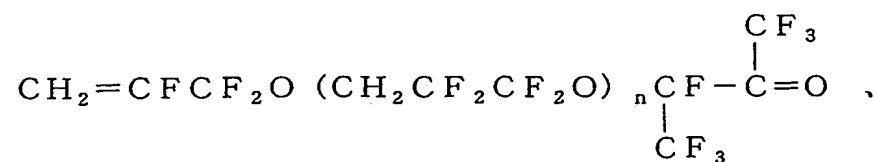
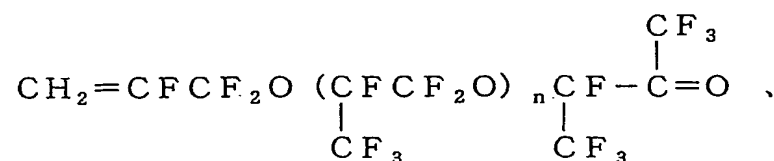
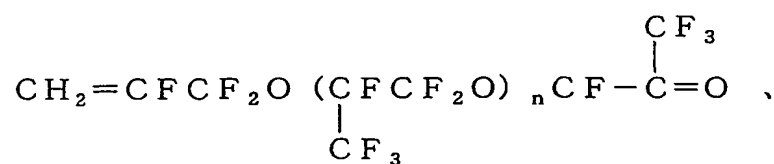
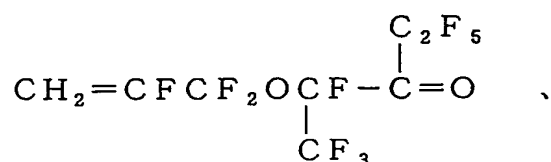
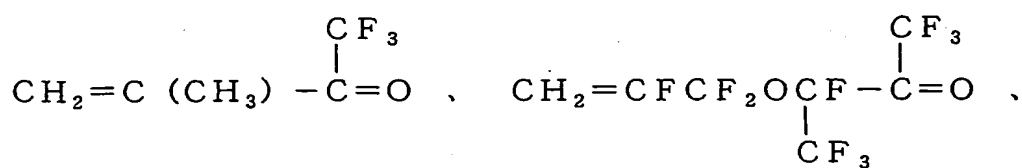
$F(CF_2)_{n3}(CF_2CF(CF_3))_{n4}$

($n3$ と $n4$ は炭素原子の合計数を20以内とする整数)

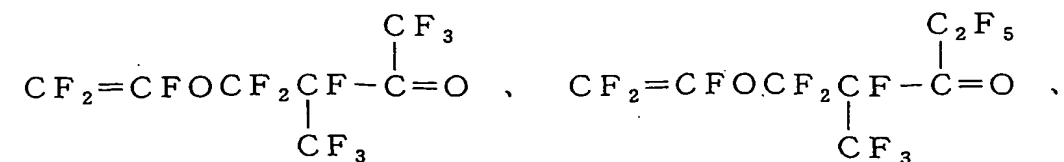
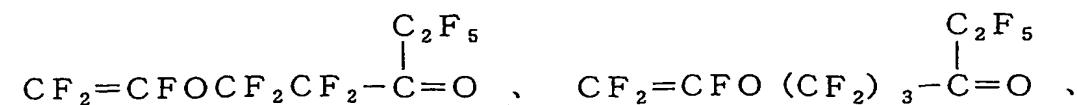
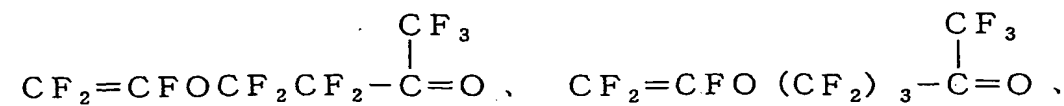
があげられ、なかでも、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2$ 、 CF などが好ましい具体例としてあげられる。

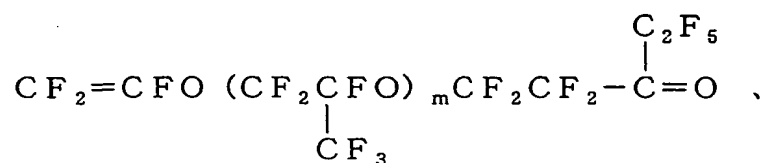
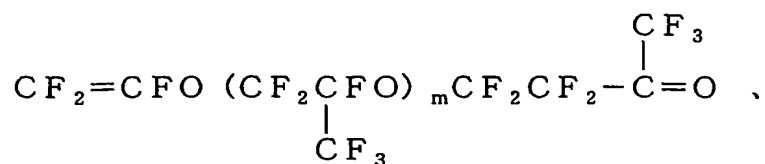
本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体のさらに詳しい具体例としては、



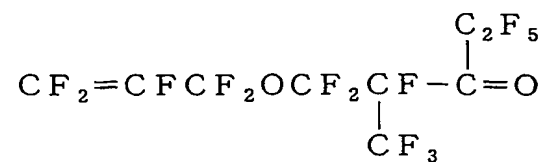
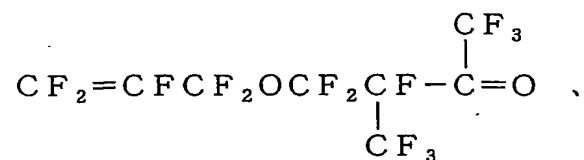
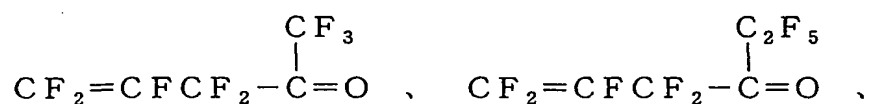


(以上、nは1～30の整数)





(以上、mは1～30の整数)

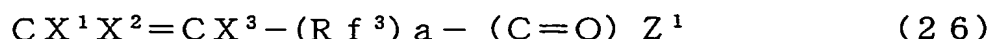


などが好ましくあげられる。

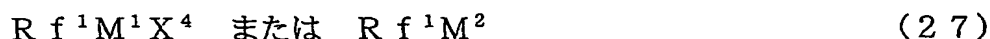
本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体を得るためには種々の方法が採用でき、いかなる方法であってもよい。

なかでも、以下の方法が好ましい製造法である。

式(26)：



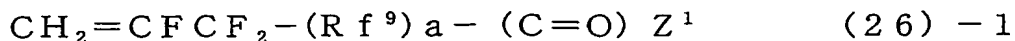
(式中、 Z^1 は OR^1 (R^1 は炭素数1～10の炭化水素基) またはハロゲン原子; X^1 、 X^2 、 X^3 、 Rf^3 および a は式(14)と同じ) で表されるカルボキシエステル基または酸ハライド基を有する含フッ素単量体を出発原料として、これに式(27):



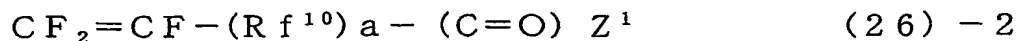
(式中、 M^1 はMg、Ca、Zn、Cd、Hg、Co、MnおよびCuよりなる群から選ばれる金属原子; M^2 はアルカリ金属原子; X^4 はハロゲン原子; Rf^1 は式(14)と同じ) で表される有機金属化合物を式(26)の単量体に対し等モル～小過剰(たとえば1～1.2倍モル) させることによって得ることができる。

式(26)において Z^1 の好ましい具体例として、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、F、Cl、Br、Iなどがあげられ、なかでも CH_3 、 OC_2H_5 、FおよびClが特に好ましい。

式(26)の単量体の具体例としては、



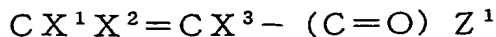
(式中、 Z^1 は式(26)と同じ; Rf^9 および a は式(21)と同じ)
または



(式中、 Z^1 は式(26)と同じ; Rf^{10} および a は式(22)と同じ)
で表される単量体があげられる。

式(26)、(26)-1および(26)-2において a は0または1である。すなわち、 Rf^3 、 Rf^9 および Rf^{10} は有していても、有していなくてもよいことを示す。

式(26)において $a=0$ の場合、具体的には、

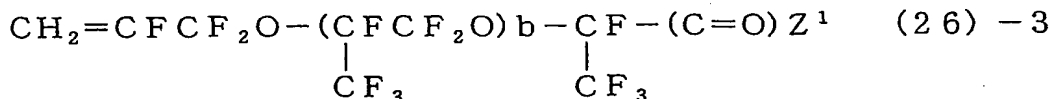


(式中、 Z^1 は式(26)と同じ； X^1 、 X^2 および X^3 は式(23)と同じ)で表される単量体であり、より具体的には、

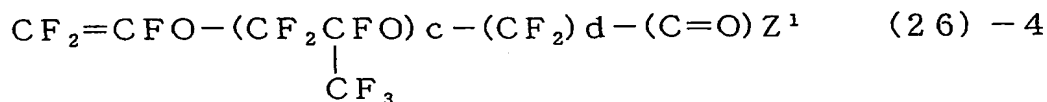
$CH_2=CF-(C=O)Z^1$ 、 $CF_2=CF-(C=O)Z^1$ 、
 $CH_2=CH-(C=O)Z^1$ 、 $CH_2=C(CH_3)-(C=O)Z^1$ 、
 $CH_2=CCl-(C=O)Z^1$ 、 $CH_2=C(CF_3)-(C=O)Z^1$
 などがあげられる。

式(26)、(26)-1および(26)-2において、 $a=1$ の場合、 Rf^3 および Rf^{10} は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基または炭素数1~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 Rf^9 は炭素数1~39の含フッ素アルキレン基または炭素数1~99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基から選ばれるものであり、前記の式(14)~(22)で記載したものと同様なものが好ましい具体例としてあげられる。

なかでも、本発明の $a=1$ の場合の式(26)の含フッ素エチレン性単量体としては、



(式中、 Z^1 は式(26)と同じ、 b は1~13の整数)



(式中、 Z^1 は式(26)と同じ、 c は1~13の整数、 d は1~5の整数)が好ましい具体例としてあげられる。

これらの式(26)の含フッ素エチレン性単量体と反応させる式(27)の有機金属化合物において M^1 および M^2 は前記と同じ金属原子から選ばれるが、なかでもMg、ZnおよびLiが式(26)の単量体中のカルボキシエステル基や酸ハライド基との反応性が良好な点で、また式(2

7) の化合物自体の安定性が良好な点で好ましい。X⁴はハロゲン原子から選ばれるが、なかでも、I、BrおよびClが好ましく、IおよびBrがより好ましい。

式(27)の有機金属化合物の好ましい具体例としては、Rf¹MgI、Rf¹MgBr、Rf¹ZnI、Rf¹ZnBrなどがあげられる。

さらに、より具体的にはCF₃MgI、C₂F₅MgI、C₄F₉MgI、CF₃MgBr、C₂F₅MgBr、C₄F₉MgBr、CF₃ZnI、C₂F₅ZnI、C₄F₉ZnI、CF₃Li、C₂F₅Li、C₄F₉Liなどが好ましいものである。

式(27)の化合物の合成は、目的とする式(27)の化合物の種類によって異なり、適宜選択される。たとえば式(28)：



(式中、X⁶はハロゲン原子；Rf¹は式(27)と同じ)で表されるパーフルオロアルキルハライドと、式(27)の有機金属化合物に含まれる金属原子M¹またはM²に相当する金属、たとえばマグネシウム、亜鉛、リチウムなどとの直接反応によっても得られる。この場合、ヨウ素、臭素、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどを触媒として少量添加するのが、反応がスムーズに開始できる点でより好ましい。

また、あらかじめ公知の方法で製造した、式(29)：



(式中、R²は炭素数1～10の炭化水素基；X⁵はハロゲン原子；M¹およびM²は式(27)のM¹およびM²と同じ)で表される有機金属化合物に式(28)のパーフルオロアルキルハライドを作用させることによって得ることができる。特にM¹がマグネシウムである式(27)の化合物を目的とする場合、式(29)の有機金属化合物(M¹がマグネシウム)を式(28)のパーフルオロアルキルハライドに作用させる方法が好まし

い。

式(29)の有機金属化合物の具体例としては、 CH_3MgI 、 CH_3MgBr 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{MgI}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{MgBr}$ 、 CH_3Li 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Li}$ などが好ましくあげられる。

式(27)の化合物の合成は、一般的に非プロトン性の極性溶媒、環式または非環式のエーテル系溶剤を反応溶剤として用いることが好ましい。

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチルー t-ブチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

反応温度は、目的とする式(27)の化合物の種類によって適宜選択されるが、 $-80^\circ\text{C} \sim +120^\circ\text{C}$ が好ましく、なかでも $+10^\circ\text{C}$ 以下、特に -10°C 以下の低温で反応させるのが好ましい。

本発明の式(14)～(25)のフルオロアルキルカルボニル基を有する含フッ素エチレン性単量体は、目的の構造に相当する式(26)のカルボキシエステル基または酸ハライド基とを有する含フッ素エチレン性単量体に上記の方法で得られた式(27)の化合物を反応させることによって得ることができる。

式(26)の単量体と式(27)の化合物との反応は、一般的に非プロトン性の極性溶媒、環式または非環式のエーテル系溶剤を反応溶剤として用いることが好ましい。

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチルー t-ブチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、N, N-ジメチルホルムア

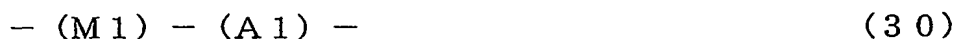
ミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

反応温度は、使用する式(26)の単量体や式(27)の化合物の種類、目的とするフルオロアルキルカルボニル基を有する含フッ素エチレン性単量体の種類によって異なり適宜選択されるが、 -80°C ～ $+120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、なかでも $+10^{\circ}\text{C}$ 以下、特に -10°C 以下の低温で反応させるのが好ましい。

反応時間は、使用する式(26)の単量体や式(27)の化合物の種類などにより異なり適宜選択されるが、10分間～100時間が好ましく、30分間～10時間がより好ましい。

本発明の新規フルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体を(共)重合することにより、新規な含フッ素重合体を得ることができる。

本発明の含フッ素重合体は、式(30)：



(式中、構造単位M1は前述した式(14)～(25)のいずれかから選ばれる本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位A1は構造単位M1と共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、構造単位M1を0.1～100モル%、構造単位A1を0～99.9モル%含む数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体である。

つまり、側鎖末端にフルオロアルキルカルボニル基を有する特定の構造の新規な含フッ素エチレン性単量体の単独重合体、またはそのフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体を必須成分として有する共重合体である。

本発明の含フッ素重合体において、フルオロアルキルカルボニル基を有する含フッ素エチレン性単量体の構造単位Mは前述の式(14)～(2

5) に記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものであり、具体例も前述の単量体と同様のものが好ましくあげられる。

本発明の含フッ素重合体において構造単位A 1 は任意成分であり、構造単位M 1 と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の用途、要求特性などに応じて適宜選択すればよい。

構造単位A 1 としては、たとえば本発明の第二で説明した①～⑤の構造単位が例示できる。

本発明の含フッ素重合体において、構造単位M 1 と構造単位A 1 の組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、硬度など）、機能（透明性、屈折率）などによって種々選択できる。

本発明の含フッ素重合体においては、構造単位M 1 を必須成分として含むものであり、構造単位M 1 自体で屈折率を低く維持し、透明性を付与する機能とカルボニル基の溶剤溶解性、基材密着性、架橋性、酸加水分解後のヘミアセタールによる溶剤溶解性、基材密着性、架橋性およびアルカリ水溶液（現像液も含む）への溶解性などを付与できる機能を併せもつという特徴をもつ。したがって本発明の含フッ素重合体は、構造単位M 1 を多く含む組成、極端には構造単位M 1 のみ（100モル%）からなる重合体であっても透明性や屈折率や透明性を維持できる。

さらに、本発明の構造単位M 1 と共重合可能な単量体の構造単位A 1 とからなる共重合体の場合、構造単位A 1 を前述の例示から選択することによって、さらに高硬度（高ガラス転移点）や低屈折率、高透明性の含フッ素重合体とすることができる。

構造単位M 1 と構造単位A 1 との共重合体において、構造単位M 1 の含有比率は、含フッ素重合体を構成する全単量体に対し0.1モル%以上であればよいが、硬化（架橋）により高硬度で耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、

耐薬品性、耐溶剤性に優れた硬化物を得るためには2.0モル%以上、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上とすることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体にアルカリ溶液可溶性、水溶性などを付与するためには構造単位M1の含有比率は10モル%以上、好ましくは20モル%以上、さらには30モル%以上含有することが好ましい。

本発明の含フッ素重合体は、構成単位M1の比率を増やしても屈折率が高くなったり、透明性が低下しないため、特にレジスト用途において好ましいものである。

またさらに上記用途など透明性を必要とする場合、構造単位M1と構造単位A1の組合せが非晶性となり得る組合せと組成を有する含フッ素重合体であることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体の分子量は、たとえば数平均分子量において500～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは1000～500000、特に2000から200000の範囲から選ばれるものが好ましい。

分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、特に硬化物や硬化膜が脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が悪くなったり、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。コーティング用途としては、最も好ましくは数平均分子量が5000から100000の範囲から選ばれるものである。

本発明の含フッ素重合体は、構造単位M1の種類、含有率、必要に応じて用いられる共重合構造単位A1の種類によって種々決定できるが、含フッ素重合体自体（硬化前）の屈折率が1.45以下であることが好ましく、さらには1.40以下、特に1.38以下であることが好ましい。

また透明性は波長200nm以下の真空紫外領域での透明なものが好ま

しく、例えば、157 nmの吸光度係数で $4.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下、好ましくは $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下、特に好ましくは $2.0 \mu\text{m}^{-1}$ であり、 F_2 レジスト用ベースポリマーとして好ましい。

またさらに本発明の含フッ素重合体は、汎用溶剤に可溶であることが好ましく、たとえばケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、グリコールエステル系溶剤の少なくとも1種に可溶または上記汎用溶剤を少なくとも1種含む混合溶剤に可溶であることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体は、構成単位M1に相当するフルオロアルキルカルボニル基を有するエチレン性単量体、使用する場合は構造単位A1として共重合成分となる単量体を公知の方法で（共）重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用できる。なかでも本発明のフルオロアルキルカルボニル基を有する含フッ素重合体を得るために例示した各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。

ラジカル重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるいは電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度などによって制御される。共重合体組成は仕込み単量体の単量体組成により制御可能である。

さらに本発明者らはヒドロキシル（OH）基を有する含フッ素エチレン性単量体のなかの特定のものを重合した含フッ素ポリマーが、フォトレジストプロセスの現像工程に用いるアルカリ性の現像液に良好に溶解するこ

とを見出した。

また、その含フッ素ポリマー自身、または含フッ素ポリマーのOH基を保護したものと光酸発生剤との組成物がフォトレジスト組成物として有用であることを見出した。

すなわち本発明の第四の発明であるフォトレジスト用組成物は、

(A) OH基を有する含フッ素エチレン性単量体を重合して得られる構造単位を必須成分として含む含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

OH基を有する含フッ素エチレン性単量体のうち、OH基が結合した炭素原子を第一の原子としたとき、そこから隣接した第四の炭素原子までを含めたモデル構造について、そのモデル構造の生成エンタルピーをH (M-OH)、そのOH基が解離した含フッ素エチレン性単量体の生成エンタルピーをH (M-O⁻)、水素イオンの生成エンタルピーを定数の200 kJ/molと設定したとき、該OH基を有する含フッ素エチレン性単量体が数式1：

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 75 \quad (\text{数式1})、$$

より好ましくは数式2：

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 70 \quad (\text{数式2})$$

の関係を満たすものである。

従来より、一般的に酸性度とアルカリ可溶性との関係は酸性度が高くな

る、すなわち酸解離定数 pK_a が小さくなるとアルカリ可溶性が高くなるといわれている。しかし、 pK_a が小さいものであればどのようなものでもアルカリ可溶性が高いというものではなく、たとえばレジストの現像液への溶解性は pK_a のみで律せられるものではない。

また、パターン形成に使用するレーザー光線への透明性もレジスト材料としては重要な要素であり、 F_2 レーザーなどに対する透明性の観点から含フッ素化合物が注目されている。しかし、たとえばOH基含有炭化水素系化合物の代表例であるフェノールのOH基の pK_a は10であり、現像液への溶解性も良好であるが、同じく pK_a が10程度のOH基含有含フッ素エチレン性単量体を共重合して得られた含フッ素ポリマーの中には現像液に溶解しないものがある。

このように、単に pK_a のみでは現像液への溶解性が最適な化合物を選定することが困難であった。

本発明者らは、OH基の酸解離前後の生成エネルギーという別の観点からこの問題にアプローチし、意外にも上記で定義した ΔH （生成エネルギー差）が特定の関係を満たすOH基含有含フッ素エチレン性単量体を構造単位とする含フッ素ポリマーは現像液への溶解性が優れていることを見出した。この上記 ΔH に関する関係式は本発明者らによって初めて見出されたものである。

なお、OH基含有含フッ素エチレン性単量体において、上記で定義した ΔH と pK_a との比例関係は広い範囲の pK_a 値でその成立が認められるが、特に pK_a が12以下の場合にきれいな関係が成立する。しかし、理由は不明であるが、炭化水素系アルコールなどではそのような比例関係は認められない。

こうした新たな知見に基づき、さらに検討した結果、上記 ΔH の関係を満たすOH基含有含フッ素エチレン性単量体を重合して得られる含フッ素

ポリマー、またはそのOH基を保護した官能基を有する含フッ素ポリマーがレジスト用のポリマーとして、優れた透明性を維持したまま、現像液への溶解性に優れることを見出したのである。

次に本発明の解離前後の生成エネルギー差 ΔH の算出法について説明する。

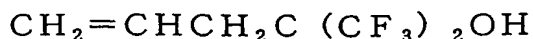
まず、OH基を有する含フッ素エチレン性単量体のうち、OH基が結合した炭素原子を第一の原子としたとき、そこから隣接した炭素原子のみに着目し、隣の炭素原子を第二の原子、その隣の炭素原子を第三の原子とし、第三または第四の炭素原子までの構造を含めた構造を選択し、第三または第四の炭素原子上に原子価数が不足する場合は水素原子で置換した構造をモデル構造とした。

最大として第四の炭素原子までの構造をモデル構造とした理由は、OHから大きく離れた第五の炭素以上の構造を議論しても、 ΔH の数値には大きく影響を与えなくなり、 ΔH を比較する場合には十分な構造であるからである。また大きな構造のモデルやフッ素含有量の大きなモデルとなると、市販の分子軌道法計算ソフトでは十分な精度が得られにくい問題が発生し、好ましくないためである。

ただし、計算の技術的問題が解消される場合、モデル構造を用いず含フッ素エチレン性単量体全体について ΔH を計算しても構わない。

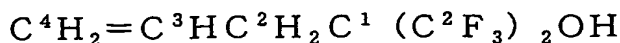
また、構造中のフッ素原子数が多くなるとMOPAC計算（後述する）の精度を悪化させるため、第四の炭素までのモデル構造においてフッ素原子数が7個以上になる場合、第三の炭素までの構造をモデル構造として計算するのが好ましい。

例えば、構造式：

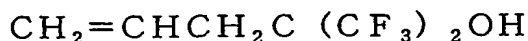


のOH基含有含フッ素エチレン性単量体の場合、炭素原子に番号を付ける

と、

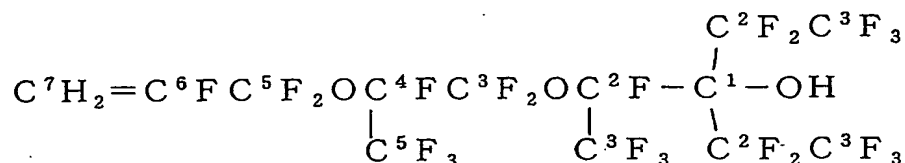


となり、フッ素原子が6個以下となる第四の炭素原子 (C⁴) まで計算に採用できるため、分子全体の

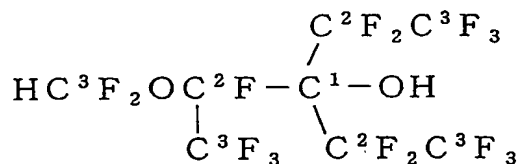


を計算に採用する。

またつぎの含フッ素エチレン性単量体：



の場合は、第四の炭素原子 (C⁴) まで採用するとフッ素原子数が7個以上となるため第三の炭素原子 (C³) までのモデル構造、つまり



のモデル構造を計算に採用する。

ついで採用したモデル構造について、まず、分子軌道計算を行い、酸解離前の生成エンタルピー：H (M-OH) を計算する。

各生成エンタルピーは半経験的分子軌道計算法：AM1法 (M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Heary, and J. J. P. Stewart, Journal of American Chemical Society., 107, p3902 (1985) に記載) に基づき算出し、具体的に本発明では、Cambridge Soft Corporation 社製の CS Chem3D(R) Version 4.0 中に搭載されている富士通 (株) 製の MOPAC 計算ソフト、MO

PAC97（分子軌道計算ソフト）によって算出している。

同様のモデル構造からOH基が解離したものについて、上記と同様の方法で酸解離後の生成エンタルピーH（M-O⁻）を計算する。水素イオンの生成エンタルピーは定数として200 kJ/molと設定する。

かかる計算によって、個々のOH基含有含フッ素エチレン性単量体のΔHは一義的に決まる。

本発明のフォトレジスト用組成物における含フッ素重合体（A）はOH基を有する含フッ素エチレン性単量体のなかで上記方法で算出されるΔHが75 kJ/mol以下であるものを用いて重合して得られる構造単位を含むものであり、含フッ素ポリマーが溶解しにくいと言われていた2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液（現像液）への溶解性が高く、透明性に優れたフォトレジストとして好ましいものである。

さらに、本発明のフォトレジスト用組成物における含フッ素重合体（A）としては好ましくはΔHが70 kJ/mol以下、より好ましくは50 kJ/mol以下のものである。ΔHが大きすぎると、それを重合して得られるポリマーの現像液への溶解性が不十分となり、レジストパターンを形成する際、十分な解像性が得られなかったり、微細なパターンがえられなかったり、スカムや残差が残り易くなる。

さらに本発明のフォトレジスト組成物において含フッ素重合体（A）のもう一つの好ましい態様は、

式（50）：



（式中、Rf¹¹、Rf¹²は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフ

ルオロアルキル基；ZはF原子または炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)

で示される構造を有する含フッ素エチレン性単量体を重合した構造単位を必須成分として含む重合体である。

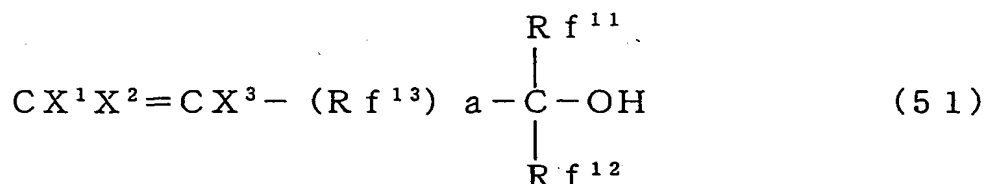
本発明者らは Rf^{11} 、 Rf^{12} に加え、 Rf^{11} 、 Rf^{12} に結合する炭素原子に隣接する炭素原子上に結合した基Zの効果によって2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液（現像液）に対してより良好な溶解性を示すことを見出し、レジスト用ポリマーとして好ましいことを見出した。

式(50)の構造において Rf^{11} 、 Rf^{12} は具体的には、前述の新規なOH基含有含フッ素単量体(式(1)～式(6))の Rf^1 、 Rf^2 の具体例で示したものと同様なものが好ましく例示できる。

式(50)の構造においてZはF原子または炭素数1～20のパーフルオロアルキル基から選ばれるものであり、パーフルオロアルキル基の具体例としては Rf^1 の例示と同様なものが好ましくあげられ、なかでも特にF、 CF_3 、 C_2F_5 が好ましく挙げられる。また式(50)の構造は含フッ素重合体(A)を構成する必須成分の含フッ素エチレン性単量体の1分子に1つ以上存在すればよいが、2個以上有したものであってもよい。

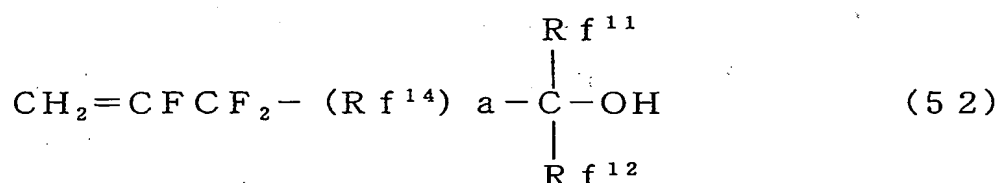
式(50)の構造を含む含フッ素エチレン性重合体は、前述の ΔH で75kJ/molを超えるものであってもよいが、75kJ/mol以下のものも多く含み、当然ながら ΔH が75kJ/mol以下、さらには70kJ/mol以下、特に50kJ/mol以下のものが好ましい。

本発明のレジスト組成物において含フッ素重合体(A)に用いるOH基含有含フッ素エチレン性単量体は、具体的には式(51)：

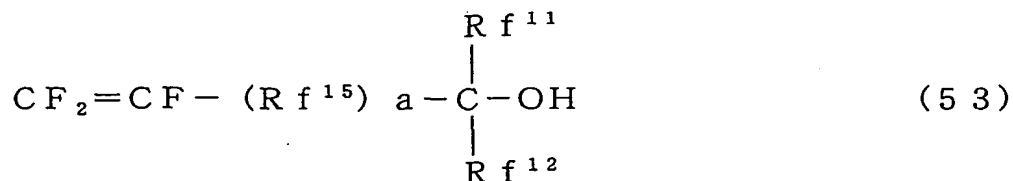


(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^{11} 、 Rf^{12} は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^{13} は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体であることが好ましく、式(51)はなかでも

式(52)：



(式中、 Rf^{11} 、 Rf^{12} 、aは前記式(51)と同じ； Rf^{14} は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基)で示される含フッ素エチレン性単量体、式(53)：



(式中、 Rf^{11} 、 Rf^{12} 、aは前記式(51)と同じ； Rf^{15} は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子

と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基)で示される含フッ素エチレン性単量体であることが好ましい。

式(51)、(52)および(53)の含フッ素エチレン性単量体が前述の ΔH で75 kJ/molを超えるものであっても良いが、75 kJ/mol以下のものも多く含み、当然ながら ΔH が75 kJ/mol以下、さらには70 kJ/mol以下、特に50 kJ/mol以下であることが好ましい。

また式(51)、(52)および(53)のOH基含有含フッ素エチレン性単量体が、なかでも前述の式(50)の構造を含んだものであることが好ましい。

本発明のレジスト組成物において含フッ素重合体(A)に用いる式(51)～式(53)に示したOH基含有含フッ素エチレン性単量体において Rf^{11} 、 Rf^{12} は具体的には、前述の新規なOH基含有含フッ素エチレン性単量体(式(1)～式(6))の Rf^1 、 Rf^2 の具体例で示したものと同様なものが好ましく例示できる。

式(51)～式(53)に示したOH基含有含フッ素エチレン性単量体において Rf^{13} 、 Rf^{14} 、 Rf^{15} は($a=1$ の場合)具体的には、前述の新規なOH基含有含フッ素単量体(式(1)～式(3))の Rf^3 、 Rf^4 、 Rf^5 の具体例で示したものと同様なものが好ましく例示できる。

式(51)～式(53)のOH基含有含フッ素エチレン性単量体は具体的には、前述の新規なOH基含有含フッ素エチレン性単量体のうち式(4)、(5)および(6)と同様のものが好ましく挙げられる。

式(51)～式(53)のOH基含有含フッ素エチレン性単量体としてより具体的には、前述の新規なOH基含有含フッ素エチレン性単量体(式(1)～式(6))で示した具体的な例示と同様なものが好ましく挙げられる。

本発明のレジスト組成物において含フッ素重合体（A）は前述のOH基含有含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位を含む重合体であり、具体的には、

式（60）：



（式中M2は前記（数式1）、（数式2）を満たすOH基含有含フッ素エチレン性単量体、式（50）の構造を有するOH基含有含フッ素エチレン性単量体、および／または式（51）～式（53）のOH基含有含フッ素エチレン性単量体から選ばれる少なくとも1種のOH基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、A2は構造単位M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位）であり、構造単位M2を0から100モル%、構造単位A2を0～99.9モル%含む数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体であることが好ましい。

つまり、特定のOH基を有する含フッ素エチレン性単量体の単独重合体、またはそのOH基含有含フッ素エチレン性単量体を必須成分として有する共重合体である。

構造単位A2は任意成分であり、構造単位M2と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の要求特性などに応じて適宜選択すれば良い。

構造単位A2としては、たとえば本発明の第二で説明した①～⑤の構造単位が例示できる。

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体（A）において、構造単位M2と構造単位A2の組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、硬度など）、機能（透明性、屈折率）などによって種々選択できる。

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体（A）におい

ては、構造単位M 2を必須成分として含むものであり、構造単位M 2自体で屈折率を低く維持し、透明性を付与する機能とヒドロキシル基の溶剤溶解性、アルカリ水溶液可溶性、基材密着性、架橋性などを付与できる機能を併せもつという特徴をもつ。したがって本発明の含フッ素重合体は、構造単位M 2を多く含む組成、極端には構造単位M 2のみ（100モル%）からなる重合体であっても透明性や屈折率を維持できる。

またさらに、本発明の構造単位M 2と共重合可能な単量体の構造単位A 2とからなる共重合体の場合、構造単位A 2を前述の例示から選択することによって、さらに高ガラス転移点や高透明性（特に真空紫外領域）、高ドライエッチ耐性の含フッ素重合体とすることができる。

構造単位M 2と構造単位A 2との共重合体において、構造単位M 2の含有比率は、含フッ素重合体を構成する全単量体に対し0.1モル%以上であればよい。

含フッ素重合体にアルカリ溶液（現像液）可溶性を付与するためには構造単位M 2の含有比率は10モル%以上、好ましくは20モル%以上、さらには30モル%以上含有することが好ましい。

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体（A）は、構成単位M 2の比率を増やしても、透明性が低下しない。つまり透明性を維持しながら効率的に現像液溶解性を付与できる点で、レジスト用途において好ましいものである。

また上記用途など透明性を必要とする場合、構造単位M 2と構造単位A 2の組合せが非晶性となり得る組合せと組成を有する含フッ素重合体であることが好ましい。

本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体（A）の分子量は、たとえば数平均分子量において500～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは1000～500000、特に2000から2

0 0 0 0 0 の範囲から選ばれるものが好ましい。

分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、レジスト被膜が強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が悪くなったり、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。コーティング用途としては、最も好ましくは数平均分子量が 5 0 0 0 から 1 0 0 0 0 0 の範囲から選ばれるものである。

透明性は波長 2 0 0 nm 以下の真空紫外領域で透明なものが好ましく、例えば、1 5 7 nm の吸光度係数で $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下、好ましくは $2.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下、特に好ましくは $1.0 \mu\text{m}^{-1}$ であり、 F_2 レジスト用ベースポリマーとして好ましい。

またさらに含フッ素重合体 (A) は、汎用溶剤に可溶であることが好ましく、たとえばケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、グリコールエステル系溶剤の少なくとも 1 種に可溶または上記汎用溶剤を少なくとも 1 種含む混合溶剤に可溶であることが好ましい。

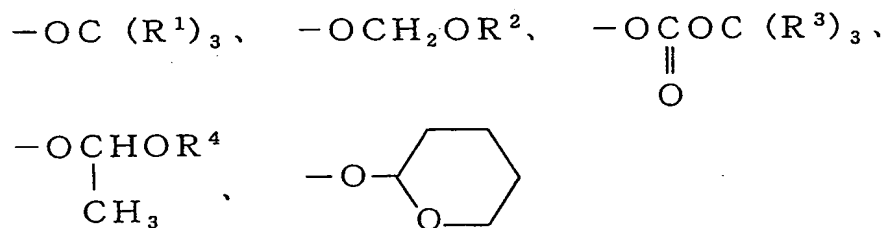
本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体 (A) は、構成単位 M 2 に相当する OH 基含有含フッ素エチレン性単量体を、使用する場合は構造単位 A 2 として共重合成分となる単量体とを公知の方法で (共) 重合することで得られる。重合方法はラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法などが利用できる。なかでも本発明の OH 基含有含フッ素重合体を得るために例示した各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合法が好ましく用いられる。

ラジカル重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるいは電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、

バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度などによって制御される。共重合体組成は仕込み単量体の単量体組成により制御可能である。

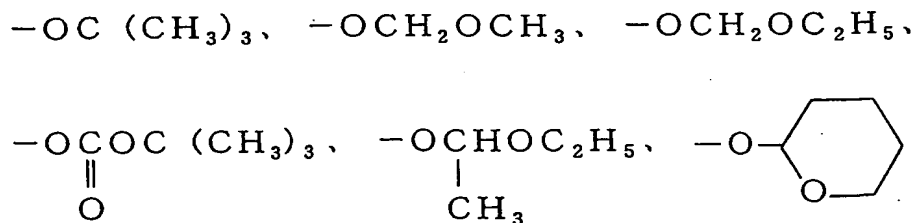
またさらに本発明のフォトレジスト用組成物に用いる含フッ素重合体（A）の一部または全部のOH基を酸で反応させることでOH基に変化させられる保護基で保護したものであっても良い。それによって、光酸発生剤から発生する酸によって保護基がOH基に変化して、ポジ型のレジストとして動作させることができる。

酸解離性基の具体例としては、

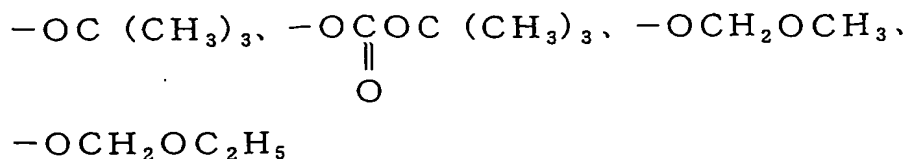


（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～5のアルキル基）で示される基があげられる。

より具体的には、



が好ましく例示でき、なかでも酸反応性が良好な点で、



が好ましく、さらに透明性が良好な点で、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ が好ましい。

OH基のみを有する含フッ素重合体(A)は、それ自体、公知の架橋剤と組合わせてネガ型のレジストとして利用できる。

またさらにポジ型レジストでの利用の場合も、OH基を他の酸解離性基、たとえば酸の作用により COOH 基に変化するような官能基と共存させて、現像液に対する溶解性、溶解速度を調整でき、解像度を向上させることができる。

また、含フッ素重合体中へのOH基の導入により、基材との密着性を改善できる点でも好ましい。

本発明のフォトレジスト用組成物において、光酸発生剤(B)はその物質自体にまたはその物質を含むフォトレジスト用組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。

具体例としてはWO 01/74916に記載の光酸発生剤(B)と同様なものが好ましくあげられる。

これら含フッ素アルキル基を有するオニウム塩は、それ自体真空紫外領域での透明性が高い点で好ましく、また一方では本発明のフォトレジスト用組成物におけるOH基および/またはOH基を保護した官能基を有する含フッ素重合体(A)との相溶性が良好となる点で好ましい。

本発明のフォトレジスト用組成物における光酸発生剤の含有量は、OH基および/またはOH基を保護した官能基を有する含フッ素重合体(A) 100重量部に対して0.1~30重量部が好ましく、さらには0.2~20重量部が好ましく、最も好ましくは0.5~10重量部である。

光酸発生剤の含有量が0.1重量部より少なくなると、感度が低くなり、30重量部より多く使用すると光酸発生剤の光を吸収する量が多くなり、

光が基板まで十分に届かなくなると、解像度が低下しやすくなる。

また本発明のフォトリソ用組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添加してもよい。

有機塩基の添加目的は、露光からPEB (post exposure bake) までの間に光酸発生剤から発生した酸が移動してレジストパターンが寸法変動を起こすのを防ぐためである。したがって、上記のごとき光酸発生剤から生じた酸を中和しうる化合物であれば、特に限定されないが、塩基として無機化合物を用いると、パターン形成後、レジストを除去した後に微量の残渣が生じ、悪影響を与えることから、有機塩基が好ましい。有機塩基とは、含窒素化合物から選ばれる有機アミン化合物であり、具体的には、ピリミジン、2-アミノピリミジン、4-アミノピリミジン、5-アミノピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 5-ジアミノピリミジン、4, 5-ジアミノピリミジン、4, 6-ジアミノピリミジン、2, 4, 5-トリアミノピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、4, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2-ヒドロキシピリミジン、4-ヒドロキシピリミジン、5-ヒドロキシピリミジン、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2, 4, 5-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 6-トリヒドロキシピリミジン、4, 5, 6-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-5-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-メチルピリミジン、2-アミノ-5-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-アミ

ノー4, 6-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4-メトキシピリミジン、2-アミノ-5-メトキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメトキシピリミジンなどのピリミジン化合物類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2, 6-ジメチルピリジン等のピリジン化合物類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタンなどの炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基で置換されたアミン類、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノールなどのアミノフェノール類などがあげられる。有機塩基としては、ピリミジン類、ピリジン類またはヒドロキシ基をもつアミン類が好ましく、特にヒドロキシ基をもつアミン類が好ましい。これらは単独で用いても2種以上を混合使用してもよい。

本発明のフォトレジスト用組成物における有機塩基の含有量は、光酸発生剤の含有量に対して、0.1~100モル%が好ましく、さらに好まし

くは、1～50モル%である。0.1モル%より少ない場合は解像性が低く、100モル%よりも多い場合は、低感度になる傾向にある。

また、本発明のフォトレジスト用組成物において、OH基を有する含フッ素重合体（A）を用いてネガ型フォトレジスト用組成物とする場合、前記のように必要に応じて架橋剤を用いてもよい。

使用する架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型フォトレジスト用組成物の架橋剤として慣用されているもののなかから任意に選択して用いることができる。

たとえば、N-メチロール化メラミン、N-アルコキシメチロール化メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などが好ましい具体例である。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。なかでも該メラミン樹脂と尿素樹脂を組合せて用いるのが有利である。

本発明のフォトレジスト（特にネガ型）用組成物における、架橋剤の含有割合は、OH基および／またはOH基を保護した官能基を有する含フッ素重合体（A）100重量部に対して3～70重量部、好ましくは5～50重量部、さらに好ましくは10～40重量部の範囲で選ばれるのがよい。3重量部未満ではレジストパターンが形成されにくいし、70重量部をこえると光透過性が低下し、解像度が低下しやすくなったり現像性が低下するため好ましくない。

本発明のフォトレジスト用組成物は必要に応じてさらに溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することもできる。フォトレジスト用組成物で酸を発生させるためには、水の存在が必要となるが、ポリプロピレングリコールなどの保水剤を少量存在させることにより、酸を効果的に発生させることができる。

これら添加剤を用いる場合、それらの量は合計で組成物中の全固型分重量に対して20重量%程度までである。

本発明のフォトレジスト用組成物において、溶剤(C)は、OH基および/またはOH基を保護した官能基を有する含フッ素重合体(A)、光酸発生剤(B)、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性(表面平滑性、膜厚の均一性など)を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

好ましい溶剤(C)としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエンなどの芳香族炭化水素類あるいはこれらの2種以上の混合溶媒などがあげられる。

またさらに、含フッ素重合体(A)の溶解性を向上させるために、必要に応じてフッ素系の溶剤を用いてもよい。

たとえば $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFCl-141b)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}$

$\text{I}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 混合物 (HCF C-225)、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)、メトキシノナフルオロブタン、1, 3-ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n : 1~3の整数) 、

$\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (n : 1~5の整数) 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ 、

などのフッ素系アルコール類、

ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ (トリブチルアミン) 、 $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFCl}_2$ などがあげられる。

これらフッ素系溶剤も単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の2種以上を混合溶媒として用いてもよい。

これらの溶剤 (C) の量は、溶解させる固形分の種類や塗布する基材、目標の膜厚、などによって選択されるが、塗布のし易さという観点から、レジスト用組成物の全固形分濃度が0.5~70重量%、好ましくは1~50重量%、特に5~30重量%となるように使用するのが好ましい。

本発明のフォトレジスト用組成物の使用方法としては従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行なうには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト用組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光、X線を所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱する。ついでこれを現像液、たとえば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ること

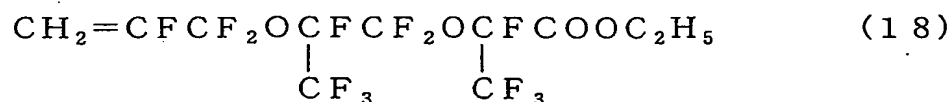
ができる。

なかでも本発明のフォトレジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後0.1 μmのテクノロジーノードを目指して開発中のF₂レーザー（157 nm波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

つぎに本発明を実施例にしたがって説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

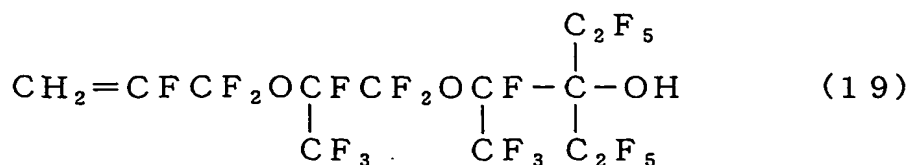
還流冷却器、滴下漏斗、温度計、攪拌装置、冷却装置を備えた500 ml容のガラス製4ツ口フラスコに、9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネン酸エチル（式（18）の化合物）22.5 g



と、パーフルオロエチルアイオダイド49.2 g、ジエチルエーテル200 mlを加え、-78℃に冷却した。

この温度を保ちながら、1モル／リットルのメチルリチウム溶液（ジエチルエーテル溶液）110 mlを滴下漏斗を用いて6時間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後2時間0℃にて攪拌を続けた後、1%希塩酸溶液約1リットル中に投入した。

エーテル抽出により有機層を抽出した。エーテル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、無水硫酸マグネシウムを除き、エーテルを留去した。得られた反応混合物をシリカゲルを固定相にしたカラムクロマトグラフィー（移動相ヘキサン：酢酸エチル＝10：1）に供することにより、97%純度の式（19）：



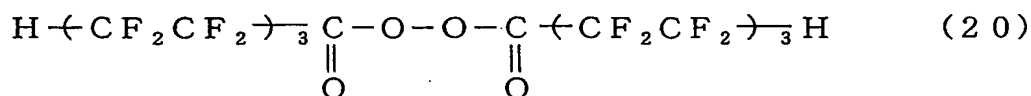
^{19}F -NMR分析 (ppm) : -146.1 (1F, m, -OCF-),
 -138.2 (1F, m, -OCF-), -123.0 (1F, m, C=CF),
 -119.4~-121.7 (4F, m, -CF₂-), -82.4 (3F, s, CF₃), -
 81.1 (3F, s, CF₃), -77.4~-80.4 (8F, m, -CF₃, OCF₂), -
 74.0 (2F, m, C=C-CF₂)

I R分析 (A) : 1693 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)

のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体 20.0 g を単離した (収率 62%)。

実施例 2

還流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた 100 ml 容のガラス製 4 ツロフラスコに、実施例 1 で得られた式 (19) のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体 10 g、式 (20) :



の含フッ素パーオキシサドの 8% パーフルオロヘキサン溶液 1.3 g を加え、ドライアイス-メタノール浴で冷却しながら窒素パージと真空引きを繰り返し、溶液中の溶存酸素を除去した。20℃にて 24 時間攪拌しながら重合を行なったところ、高粘度の固体状物を得た。

この固体状物をアセトンに溶解させたものをヘキサン中に投入し再沈精製後、真空乾燥して 5.9 g の含フッ素重合体を得た。

得られた含フッ素重合体は、 ^{19}F -NMR、I R 分析により式 (19) のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体の単独重合体であることが分かった。

GPC分析により測定した分子量は M_n 3000、 M_w 3700であり、DSC分析により測定したガラス転移点は -26°C であった。

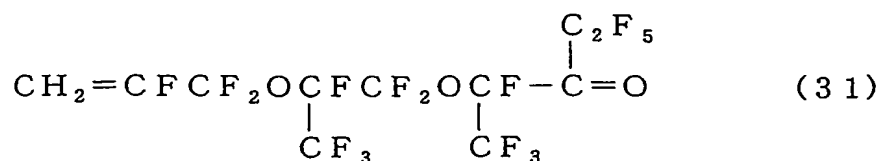
得られた含フッ素重合体は、アセトン、THF、ペンタフルオロジクロロプロパン（HCF₃—225）および2, 3, 6規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に可溶であった。

実施例3

還流冷却器、滴下漏斗、温度計、攪拌装置、冷却装置を備えた500ml容のガラス製4ツロフラスコに、9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサー-8-ノネン酸エチル（前記式（18）の化合物）22.5gと、パーフルオロエチルアイオダイド49.2g、ジエチルエーテル200mlを加え、 -78°C に冷却した。

温度を保ちながら、1モル/リットルのメチルリチウム溶液（ジエチルエーテル溶液）110mlを滴下漏斗を用いて6時間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後2時間 0°C にて攪拌を続けた後、飽和塩化アンモニウム溶液約1リットル中に投入した。

エーテル抽出により有機層を抽出した。エーテル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、無水硫酸マグネシウムを除き、エーテルを留去した。得られた反応混合物をシリカゲルを固定相にしたカラムクロマトグラフィー（移動相ヘキサン：酢酸エチル＝25：1）に供することにより、98%純度の式（31）のパーフルオロエチルカルボニル基含有の含フッ素単量体15.0gを単離した（収率57%）。



^{19}F NMR (CDCl₃) : δ -74.0 (2F, m, OCF₃),

-77.5～-80.0 (2F, m, OCF₃), -79.8 (3F, s, CF₃),

-81.1 (3F, s, CF_3), -82.4 (3F, s, CF_3),
-120.6 (2F, m, CF_2CF_3), -123.1 (1F, m, $\text{CH}_2=\text{CF}$),
-138.2 (1F, m, $\text{OCFC}=\text{O}$), -146.1 (1F, m, OCFCF_2).

^1H NMR (CDCl_3) : δ 5.15 ~ 5.35 (2H, m, $\text{CH}_2=\text{CF}$).

IR分析 (cm^{-1}) : 1790 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1695 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$),

実施例4 ($\text{CH}_2=\text{CFC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ の合成)

温度計、冷却管および滴下ロートを備えた1 L三つ口フラスコに α フロロ
ロアクリル酸フルオライドの102 g (1.11 mol) とフッ化セシウ
ム10 gとフッ化カリウム179 g, を仕込み、窒素ガス雰囲気下水浴中
で冷却した。内温を3 ~ 10 $^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、攪拌下に $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 386 g (2.7 mol) を2時間かけて滴下した。室温に戻し一
晩攪拌した。反応溶液を氷水中に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出した。

有機層を水、希塩酸、飽和重曹水で洗浄した後、有機層を塩化カルシウ
ムで乾燥した。蒸留により精製し1, 1-ビストリフルオロメチル-2-
フロロ-2-プロペン-1-オール23.7 gを得た(収率70%)。

沸点: 56 $^{\circ}\text{C}$

^1H -NMR (溶媒: CDCl_3) : 5.27 (1H, dd), 5.17 (1H, dd), 4.18 (1H, s)

^{19}F -NMR (溶媒: CDCl_3) : -76.7 (6F, d), -113.4 (1F, m)

MS : 212 (M^+), 195, 173, 153, 143, 123, 73, 69, 45, 31

合成例1 ($\text{CF}_2=\text{CFC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ の合成)

1 Lフラスコを真空引き・窒素置換した後、スチルに亜鉛末(115 g
, 1.76 mol)、脱水DMF (400 ml) を、滴下ロートに CF_3
 CFBr_2 (208 g, 0.8 mol)、脱水DMF (100 ml) を仕
込み窒素雰囲気下加熱攪拌を行った。80 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ を保ち2時間かけて滴
下した後、90 ~ 95 $^{\circ}\text{C}$ で4.5時間加熱攪拌を行った。

ジムロートをドライアイスアセトンコンデンサーに換え、スチルを冷却

しながら、室温で CF_3COCF_3 をガス状で導入した。また、 CF_3COCF_3 の導入は、還流が止まらず反応が進行しなくなったと思われた時点で終了した。導入量は92g (0.55mol) だった。その後、加熱真空引きにより、未反応の CF_3COCF_3 を除いた後エーテルを加え有機層を1N塩酸で洗い、 CaCl_2 乾燥を行った。

充填剤入り精留塔を用いて精留による精製を行った結果、GCの面積比で1, 1-ビストリフルオロメチル-2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペン-1-オール： $\text{CF}_2=\text{CFC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ が48.6%、エーテルが47.0%の溶液を56.6g得た。

^{19}F -NMR (溶媒： CDCl_3) : -77.0 (6F, q), -91.6 (1F, dd), -106.8 (1F, m), -184.1 (1F, m)

MS : 248 (M^+), 209, 181, 179, 159, 109, 69 (CF_3), 31 (CF)

実験例1 (各種OH基含有含フッ素エチレン性単量体の ΔH の算出)

表1に示した各種OH基含有含フッ素エチレン性単量体について、長鎖のものは同表に示したモデル構造について分子軌道法計算を前記MOPAC 97, AM1法により行い、酸解離前の生成エンタルピーH ($\text{M}-\text{OH}$)、酸解離後の生成エンタルピーH ($\text{M}-\text{O}^-$) を計算した。次に水素イオンの生成エンタルピーを定数として200 kJ/molを用い、数式3 :

$$\Delta H = H(\text{M}-\text{O}^-) + 200 - H(\text{M}-\text{OH}) \quad (\text{数式3})$$

に各生成エンタルピーH代入して ΔH (kJ/mol) を求めた。結果を表1に示す。

実験例2 (各種OH基含有含フッ素エチレン性単量体のpKaの測定)

(1) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ のpKa測定

水／アセトン＝10／15 ml 溶液に $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ を 0.7865 g 入れ、室温下攪拌した。均一溶液であることを確認した後、0.2 mol/L の NaOH 溶液で滴定を行った。滴定曲線は、0.15 ml ずつ NaOH 溶液を滴下し、そのときの pH を記録して得た。滴定曲線の変曲点（滴定曲線の微分値 $= d\text{pH}/d\text{ml}$ の最大値）から等量点を決定した。この場合、等量点は 14.5 ml であった。この半分の値 7.25 ml での pH を滴定曲線から読み取ると、10.58 であった。あらかじめブランクで測定した水／アセトン溶液と水溶液の滴定曲線から、7.25 ml 滴下時の液間電位差に由来する pH 差は 1.29 であった。よって、 $10.98 - 1.29 = 9.69$ から、この $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ の pK_a を 9.69 と決定した。

同様の操作で、1.0865 g の $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ を滴定した場合、等量点は 20.15 ml、1/2 等量点は 10.08 ml となり、1/2 等量点での pH は 10.78 となった。10.08 ml での両溶液間の pH 差は 1.14 となり、 $10.78 - 1.14 = 9.64$ から、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ の pK_a を 9.64 と決定した。

滴定溶液を約 0.05 mol/L NaOH 溶液に代えて同様の操作を行ったとき、0.115 g の $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ の等量点は 8.00 ml となり、1/2 等量点は 4.00 ml、このときの pH は 10.92 となった。4.00 ml での両溶液間の pH 差は 1.38 となり、 $10.92 - 1.38 = 9.54$ から、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ の pK_a を 9.54 と決定した。

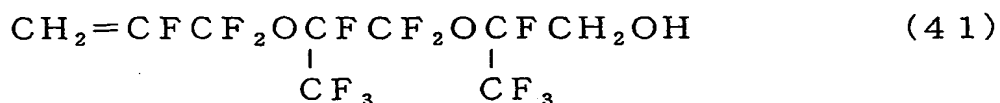
この3回の実験から、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ の pK_a を 9.6 とした。

表 1 に示した各種 OH 基含有含フッ素エチレン性単量体について上記と

同様な方法でpK_aを測定した。結果を表1に示す。

合成例2 (OH基を有する含フッ素アリルエーテルホモポリマーの合成)

攪拌装置を備えた100mlガラス製フラスコに、パーフルオロー(1, 9, 9-テトラヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノール)下式(41)：



20.4gと[H(CF₂CF₂)₃-COO-]₂の8.0重量%パーフルオロヘキサン溶液8.6gを入れ、充分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下、20℃で24時間攪拌を行なった。高粘度の固体が生成した。

得られた固体をジエチルエーテルに溶解させたものを、パーフルオロヘキサンに注ぎ、分離、乾燥させ、無色透明な重合体を18.6g得た。¹
⁹F-NMR分析、IR分析により、上記含フッ素アリルエーテルの構造単位のみからなる、側鎖末端にOH基を有する含フッ素重合体であった。テトラヒドロフラン(THF)を溶媒に用いるGPC分析により数平均分子量は、21000であった。

合成例3

圧力計、バルブおよび温度計を備えた100mlステンレス製オートクレーブにCH₂=CHCH₂C(CF₃)₂OHの5.2gとHFC-141bの50ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)の0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついで、テトラフルオロエチレン10.0gを仕込み、40℃で20時間浸透させて反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液をヘキサンで再沈殿させ共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行い、共重合体 4.0 g を得た。

この共重合体の組成比は ^{19}F -NMR分析の結果、 $\text{TFE}/\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}=42/58$ モル%であった。

GPC分析により数平均分子量は、21000であった。

実施例 5

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ に代えて実施例 4 で得た、 $\text{CH}_2=\text{CFC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ の 5.3 g を用いた以外は合成例 3 と同様にして重合、ポリマーの単離精製を行った。

共重合体の組成比は ^{19}F -NMR分析の結果、 $\text{TFE}/\text{CH}_2=\text{CFC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}=57/43$ モル%であった。

GPC分析により数平均分子量は、5500であった。

実験例 3 (現像液に対する溶解性の評価)

(1) コーティング

実施例 2、合成例 2~4 で得た含フッ素重合体の 10% 酢酸ブチル溶液を調製し、Si 基板状に膜厚 200 nm となるようにスピンコーターで塗布し、乾燥させた。

(2) 溶解性の確認

乾燥後の Si 基板を 2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に 60 秒間浸漬した。その後基板ごとに取りだし、室温にて乾燥後、残膜の有無を目視で確認した。

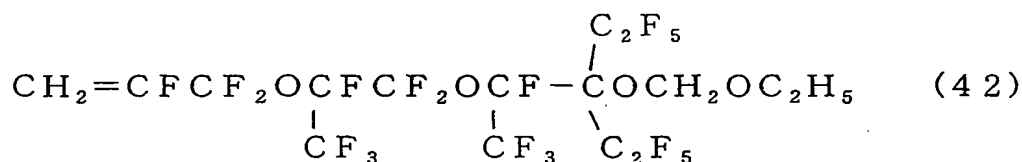
膜が残らないものを溶解性が○とする。結果を表 1 に示す。

表 1

OH含有フッ素エチレン性単量体	モデル構造	モノマー	ΔH 実験例 1	実測 pKa 実験例 2	ポリマーの 現像液溶解性 実験例 3
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{F}_5 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CF} \text{CF}_2 \text{OCF}_2 \text{OCF} \text{COH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \quad \text{C}_2\text{F}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{F}_5 \\ \\ \text{HCF}_2 \text{OCF} \text{COH} \\ \\ \text{CF}_3 \quad \text{C}_2\text{F}_5 \end{array}$	実施例 1	-15.8	6.8	○ (実施例 2)
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{F}_5 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CF} \text{CF}_2 \text{OCF}_2 \text{OCF} \text{CH}_2 \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HCF}_2 \text{OCF} \text{CH}_2 \text{OH} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	—	122.3	12.6	× (不溶) (合成例 2)
$\text{CH}_2=\text{CFC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	—	実施例 4	38.7	8.0	○ (実施例 5)
$\text{CF}_2=\text{CFC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	—	合成例 1	10.5	7.1	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$	—	—	76.2	9.6	△ (残査有)

合成例 4 (保護基の導入)

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた 100 ml の四つ口フラスコにナトリウムハイドライド (60% 純度) 3.5 g、テトラヒドロフラン 10 ml を仕込み、内温を 5~10℃ に保ちつつ、実施例 1 で製造した式 (19) の $-\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{OH}$ 基を有する含フッ素アリルエーテルの 56 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温にて 1.5 時間攪拌した。ついでクロロメチルエチルエーテル ($\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$) 9.6 g を 1 時間かけて滴下し、滴下終了後、5 時間室温にて攪拌した。反応終了後、水を加え、エーテルにより有機物を抽出し、エーテル層を飽和 NaHCO_3 水にて水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、エーテルを留去し、減圧蒸留にて、下式 (42) :

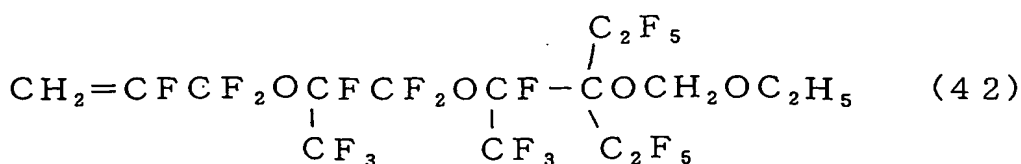


5.3 g を得た。

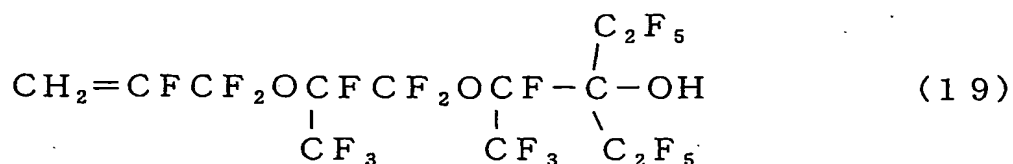
この化合物について GC-Mass、 ^{19}F -NMR および ^1H -NMR で分析し、上記構造を同定した。

実施例 6

実施例 2 において実施例 1 で得た式 (19) の OH 基含有含フッ素エチレン性単量体に代えて、



の3. 2 gと式(19)のOH基含有含フッ素エチレン性単量体



の6. 8 gを用いた以外は実施例2と同様にして重合を行ったところ高粘度の固体状物を得た。この固体状物をアセトンに溶解させたものをヘキサン中に投入し再沈精製後、真空乾燥して5.7 gの含フッ素重合体を得た。

得られた含フッ素重合体は、 ^{19}F -NMR、IR分析により式(19)の単量体：式(22)の単量体=70：30モル%の共重合体であることが分かった。GPC分析により測定した分子量は M_n 3000、 M_w 3700であった。

実験例4 (157 nm波長での透明性の測定)

(1) 塗布用組成物の作製

実施例2と実施例6で製造した各種含フッ素重合体を酢酸ブチルに3%濃度となるように溶解して塗布用組成物を調製した。

(2) コーティング

①透明性測定用基材 (MgF_2) への塗布

MgF_2 の基板の上に、各塗布用組成物をスピncerを用い、室温で1000回転の条件でコートした。塗布後100℃で15分間焼成し、透明な被膜を作製した。

②膜厚測定

MgF_2 基板に代えてシリコンウエハーを用いた以外は上記と同じ条件でそれぞれの塗布用組成物を用いてシリコンウエハー上に被膜を形成した。AFM装置(セイコー電子(株)SPI3800)にて被膜の厚さを測定

した。

(3) 真空紫外領域の透明性測定

①測定装置

- ・ 瀬谷一波岡型分光装置 (高エネルギー研究機構: BL-7B)
- ・ スリット 7/8 - 7/8
- ・ 検出器 PMT
- ・ グレーティング (G11: ブレーズ波長 160 nm, 1200 本/m)

光学系は、H. NambaらのRev. Sic. Instrum., 60 (7), 1917 (1989) を参照。

②透過スペクトルの測定

各塗布用組成物から (2) ①の方法で得た MgF_2 基板上に形成した被膜の 200 ~ 100 nm の透過スペクトルを上記の装置を用いて測定した。157 nm における透過率と被膜の膜厚から分子吸光度係数を算出した。

その結果、

実施例 2 のポリマーの 157 nm での吸光度係数: $0.17 \mu m^{-1}$ 、

実施例 6 のポリマーの 157 nm での吸光度係数: $0.28 \mu m^{-1}$

であった。

実験例 5 (塗布用組成物の作成と真空紫外領域 157 nm の透明性の測定)

(1) 塗布用組成物の作成

実施例 2 および実験例 6 の含フッ素ポリマー (A) のそれぞれに光酸発生剤 (B) をポリマーに対して 5 重量%、および溶剤 (C) として酢酸ブチルを、ポリマー濃度 5 重量%となるように混合し溶解させたものを、0.5 μm PTFE 製メンブランフィルターで濾過した。

なお光酸発生剤として S- (トリフルオロメチル) -ジベンゾチオフェ

ニウムトリフルオロメタンスルホネートを用いた。

(2) コーティング

(3) 真空紫外領域の透明性測定

実験例4と同様にしてコーティング、真空紫外領域の透明性測定を行い、レジスト被膜の157nmでの分子吸光度係数を算出した。

その結果、

実施例2のポリマーから得たレジスト被膜の吸光度係数： $0.45 \mu\text{m}^{-1}$ 、

実施例6のポリマーから得たレジスト被膜の吸光度係数： $0.58 \mu\text{m}^{-1}$

であった。

実験例6（酸反応性の確認）

実施例6で得た $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ を有する含フッ素アリルエーテル共重合体1.0gを0.1N-HCl水50mlに50℃、1時間浸漬させ、ポリマーを取り上げ60℃で1時間乾燥させた。つぎに上記塩酸水に浸漬させたポリマーと、浸漬させない、実施例5で得た重合体のそれぞれを実験例3と同様にして現像液に対する溶解性を確認した。

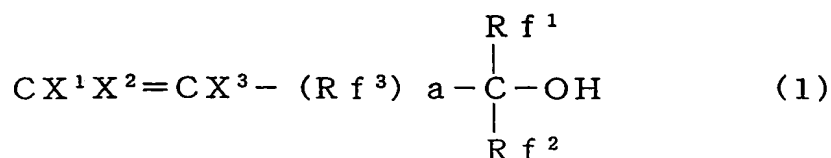
実施例6の重合体自体は、現像液には不溶であったが、実施例6の重合体をHCl水に浸漬させたものはアルカリ水溶液に完全に溶解した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、重合性、特にラジカル重合性の良好な新規なヒドロキシル基またはフルオロアルキルカルボニル基を含有する含フッ素エチレン性単量体、さらにこれら単量体を重合して得られる新規な含フッ素重合体を提供できる。この含フッ素重合体は、優れた光学的特性を有しており、反射防止膜やレジストのベースポリマーとして有用である。

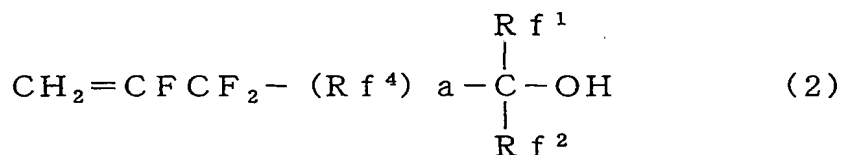
請求の範囲

1. 式 (1) :



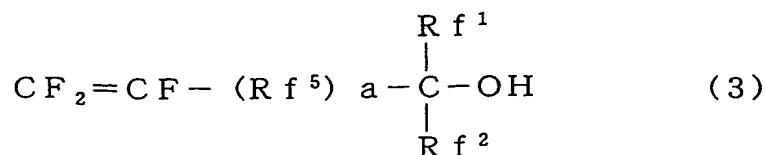
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

2. 式 (2) :



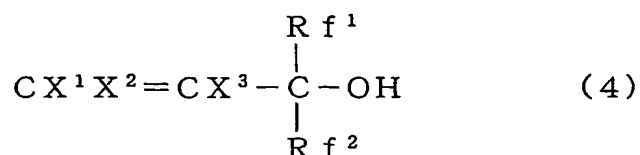
(式中、 Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^4 は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

3. 式 (3) :



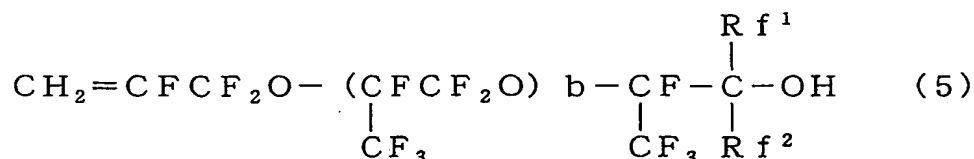
(式中、 Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^5 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

4. 式(4)：



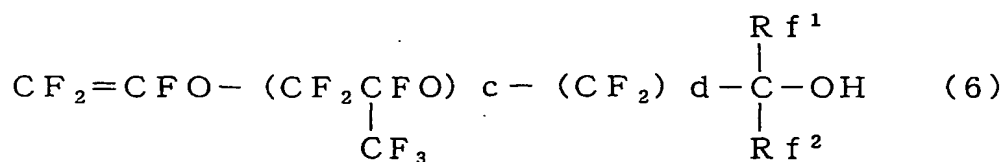
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

5. 式(5)：



(式中、 Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； b は1～13の整数)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

6. 式(6)：



(式中、 Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； c は1～13の整数； d は1～5の整数)で表わされるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体。

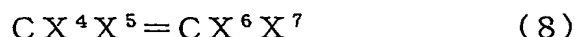
7. 式(7)：



(式中、構造単位Mは請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは構造単位Mと共重合可能な単量体に由来する構造単位)で表わされ、構造単位Mを0.1～100モル%、構造単位Aを0～99.9モル%含む数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体。

8. 構造単位Aが、請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の単量体を除く含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である請求の範囲第7項記載の含フッ素重合体。

9. 構造単位Aが、式(8)：

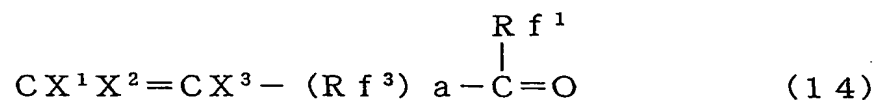


(式中、 X^4 および X^5 は同じかまたは異なりHまたはF； X^6 はH、Fまたは CF_3 ； X^7 はH、F、Clまたは CF_3 である。ただし X^4 、 X^5 、 X^6 および X^7 の少なくとも1つがFまたは CF_3)で表わされる含フッ素エチレン性単量体から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第8項記載の含フッ素重合体。

10. 構造単位Mが請求の範囲第3項、第4項または第6項のいずれかに記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれる単量体の構造単位であり、構造単位Aが請求の範囲第9項記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれる単量体の構造単位であり、構造単位Mを0.1～99モル%、構造単位Aを1～99.9モル%含むことを特徴とする数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体。

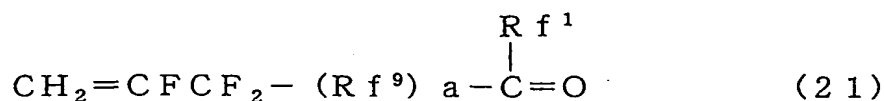
11. 構造単位Mが請求の範囲第2項または第5項記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれる単量体の構造単位であり、構造単位Aが請求の範囲第9項に記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれる単量体の構造単位であり、構造単位Mを0.1～100モル%、構造単位Aを0～99.9モル%含むことを特徴とする数平均分子量500～100000の含フッ素重合体。

12. 式(14)：



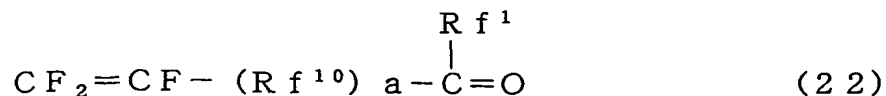
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表されるフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体。

13. 式(21)：



(式中、 Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^9 は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表されるフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体。

14. 式(22)：



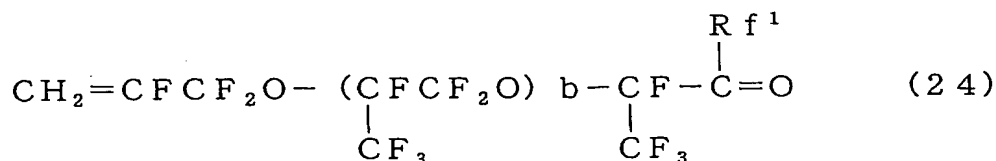
(式中、 Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^{10} は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1)で表されるフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体。

15. 式(23)：



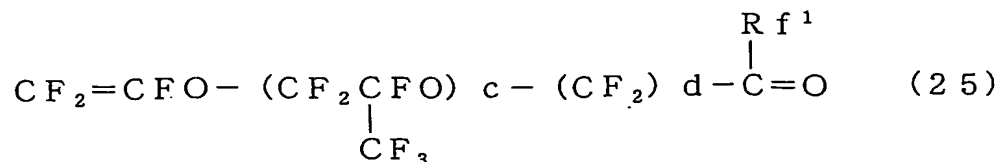
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で表されるフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体。

16. 式(24)：



(式中、 Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； b は1～13の整数)で表されるフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体。

17. 式(25)：



(式中、 Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； c は1～13の整数； d は1～5の整数)で表されるフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体。

18. (A) OH基を有する含フッ素エチレン性単量体を重合して得られる構造単位を必須成分として含む含フッ素重合体、
 (B) 光酸発生剤、および
 (C) 溶剤

からなる組成物であって、

OH基を有する含フッ素エチレン性単量体のうち、OH基が結合した炭素原子を第一の原子としたとき、そこから隣接した第三または第四の炭素原子までを含めたモデル構造について、そのモデル構造の生成エンタルピーを $H(M-OH)$ 、そのOH基が解離した含フッ素エチレン性単量体の生成エンタルピーを $H(M-O^-)$ 、水素イオンの生成エンタルピーを定数の 200 kJ/mol と設定したとき、該OH基を有する含フッ素エチレン性単量体が数式1：

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 75 \quad (\text{数式1})$$

の関係を満たすことを特徴とするフォトレジスト用組成物。

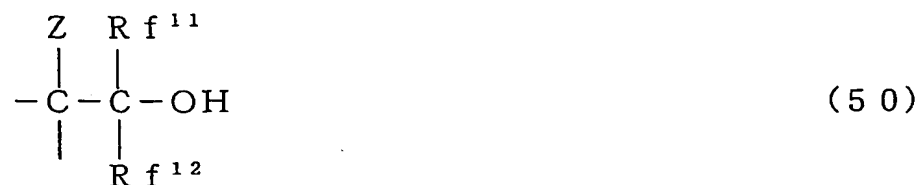
19. OH基を有する含フッ素エチレン性単量体が、数式2：

$$\Delta H = H(M-O^-) + 200 - H(M-OH) \leq 70 \quad (\text{数式2})$$

の関係を満たすことを特徴とする請求の範囲第18項記載のフォトレジスト用組成物。

20. (A) OH基を有する含フッ素エチレン性単量体を重合して得られる構造単位を必須成分として含む含フッ素重合体、
 (B) 光酸発生剤、および
 (C) 溶剤

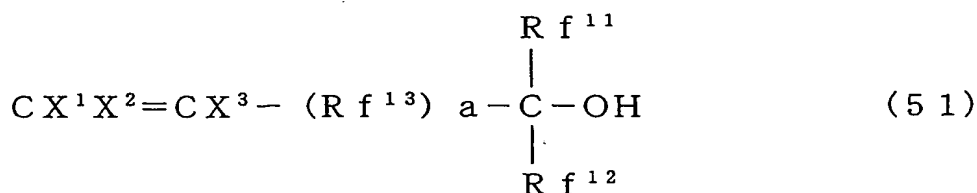
からなる組成物であって、OH基を有する含フッ素エチレン性単量体が、式(50)：



(式中、Rf¹¹、Rf¹²は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；ZはF原子または炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)

で示される構造を含むことを特徴とするフォトレジスト用組成物。

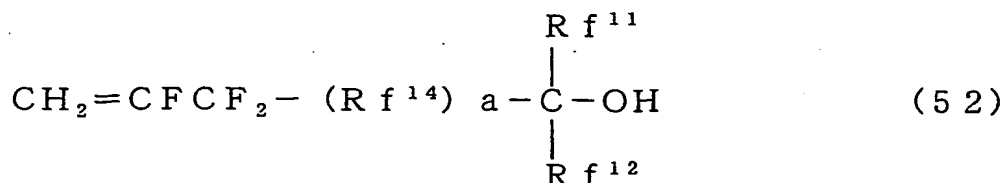
21. OH基を有する含フッ素エチレン性単量体が、式(51)：



(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なりHまたはF；X³はH、F、ClまたはCF₃；

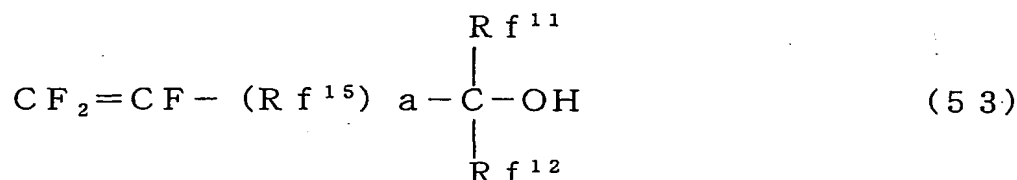
Rf¹¹、Rf¹²は同じかまたは異なり炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；Rf¹³は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体である請求の範囲第18項～第20項のいずれかに記載のフォトレジスト用組成物。

22. OH基を有する含フッ素エチレン性単量体が、式(52)：



(式中、 Rf^{11} 、 Rf^{12} 、 a は前記式(51)と同じ； Rf^{14} は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基)で示される含フッ素エチレン性単量体である請求の範囲第21項記載のフォトレジスト用組成物。

23. OH基を有する含フッ素エチレン性単量体が、式(53)：



(式中、 Rf^{11} 、 Rf^{12} 、 a は前記式(51)と同じ； Rf^{15} は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基)で示される含フッ素エチレン性単量体である請求の範囲第21項記載のフォトレジスト用組成物。

24. (A) 酸と反応してOH基に変化させることができる保護基で前記OH基を保護した官能基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位を必須成分として含む含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、含フッ素重合体(A)が請求の範囲第18項～第23項のいずれかに記載のOH基を有する含フッ素エチレン性単量

体のOH基を上記保護基で保護した官能基を有する含フッ素エチレン性単量体を重合することによって得られる含フッ素重合体であるフォトレジスト用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F216/04, C08L29/02, C08F214/18, G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F216/04-216/34, C08L29/00-29/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-90996 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; Par. Nos. [0011], [0019], [0021], [0028], [0031] (Family: none)	1-4, 7, 18-24
X Y	US 3414549 A (E. I. Du Pont de Nemours and Co.), 03 December, 1968 (03.12.68), Claims (Family: none)	1, 4, 7 8-11, 18-24
X A	US 3391119 A (E. I. Du Pont de Nemours and Co.), 02 July, 1968 (02.07.68), Claims (Family: none)	12-14 15-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2002 (16.05.02)

Date of mailing of the international search report
04 June 2002 (04.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01518

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As described in Column C, claims 1, 4, and 12-14 are not novel. Consequently, there is no technical feature common to these.

A technical feature of claims 2, 3, 5, and 6 resides in the structure itself of a hydroxylated monomer; that of claims 8-11 resides in that a specific structural unit A is possessed; that of claims 15-17 resides in the structure itself of a carbonylated monomer; and that of claims 18-24 resides in that a hydroxylated fluoropolymer is used in combination with a photo-acid generator (B) and a solvent (C) to constitute a photoresist composition. There is no identical or corresponding special technical feature common to these.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01518

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-238988 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 September, 1993 (17.09.93), Claims; Par. Nos. [0006] (Family: none)	1, 4
Y A	WO 00/67072 A1 (E. I. Du Pont de Nemours and Co.), 09 November, 2000 (09.11.00), Claims & EP 1183571 A1	7-11, 18-24 1-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/01518

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F216/04、C08L 29/02、C08F214/18、G03F 7/039

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F216/04-216/34、C08L 29/00-29/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA
REGISTRY

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P 2002-90996 A (旭硝子株式会社) 2002. 03. 27, 特許請求の範囲、【0011】段落、【0019】段落、【0021】段落、【0028】段落、【0031】段落 (ファミリーなし)	1-4, 7, 18-24
X Y	US 3414549 A (E. I. du Pont de Nemours and Company) 1968. 12. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4, 7 8-11, 18-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 05. 02

国際調査報告の発送日

04.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

C欄に記載したとおり、請求の範囲1、4、12-14は新規でないから、これらの間に共通する技術的特徴はない。

また、請求の範囲2、3、5、6はヒドロキシル基を有する単量体の構造自体に、請求の範囲8-11は特定の構造単位Aを有する点に、請求の範囲15-17はカルボニル基を有する単量体の構造自体に、請求の範囲18-24はOH基含有フッ素重合体を(B)光酸発生剤、(C)溶剤と組み合わせてフォトレジスト用組成物とした点に、技術的特徴があり、これらの間に同一または対応する特別な技術的特徴はない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 3391119 A (E. I. du Pont de Nemours and Company) 1968. 07. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-14 15-17
X	JP 5-238988 A (信越化学工業株式会社) 1993. 09. 17, 特許請求の範囲、【0006】段落 (ファミリーなし)	1, 4
Y A	WO 00/67072 A1 (E. I. du Pont de Nemours and Company) 2000. 11. 09, 特許請求の範囲 & EP 1183571 A1	7-11, 18-24 1-6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.